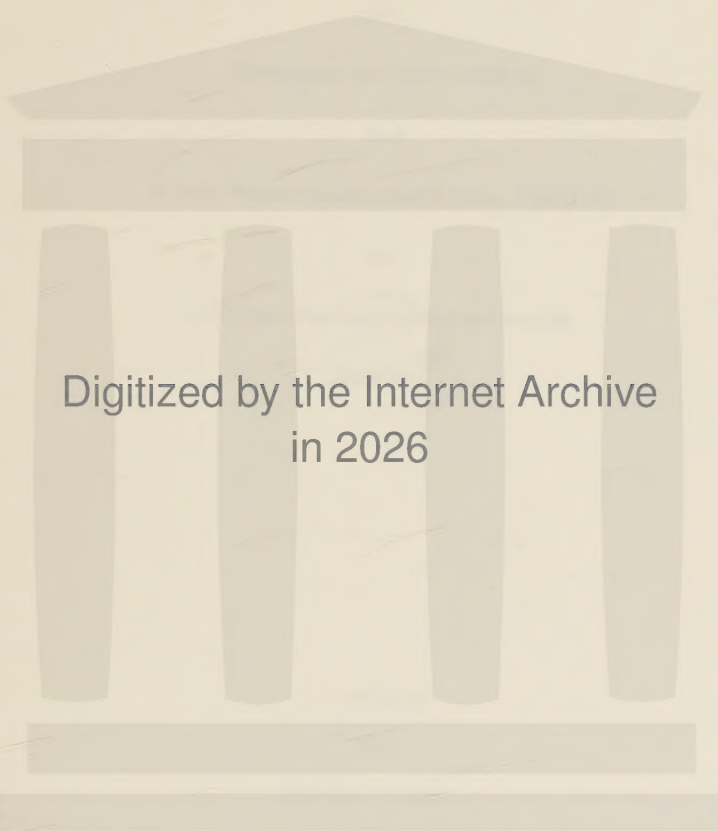


Vulkanisierung von Silikonen

Markus Wieber

1961



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555618_0024

Vulkanisierung von Silikonen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwigs-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Markus Wieber

aus

München

Juni 1961



Berichterstatter. 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung 21. 7. 04

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1960 bis April 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt

bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Seine jederzeit gern gewährte Unterstützung sein grosses Interesse und seine wertvollen Anregungen waren für das Gelingen der Arbeit von entscheidender Bedeutung.

Gleichfalls danken möchte ich dem Institutsvorstand

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

für die grosszügige Gewährung von Institutsmitteln.

	Seite
A. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der Ergebnisse	2
I. Monomere Verbindungen	2
1. Darstellung der Ausgangsmaterialien	2
a. Chlorierung von Trimethylchlorsilan	2
b. Hydrolyse von Chloromethyldimethylchlorsilan	3
c. Ammonolyse von Chloromethyldimethylchlorsilan	4
d. Darstellung von wasserfreiem Natriumselenid	6
2. Reaktionsfähigkeit der C-Cl- und Si-C-Bindung im 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisiloxan	7
3. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisiloxan mit Kaliumhydrogensulfid	9
a. Reaktionsmöglichkeiten	9
b. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisiloxan mit Kaliumhydrogensulfid	10
c. Reaktionen des 2.2.6.6-Tetramethyl-loxa-4-sulfa-2.6- disilacyclohexan	12
α . Reaktion mit Ausgangsmaterial	12
β . Umsetzung mit Methyljodid	13
γ . Darstellung von 2.2.6.6-Tetramethyl-loxa-4-sulfa- 2.6 disila-cyclohexan-S-dioxyd	14
δ . Katalytische Äquilibrierung	15
4. a. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisiloxan mit Natriumselenid	17
b. Reaktionen des 2.2.6.6-Tetramethyl-loxa-4-sela-2.6 disila-cyclohexan	18
α . Reaktion mit Methyljodid	18
β . Reaktion mit 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisiloxan	19
5. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff	20
a. Reaktionsfähigkeit des $\geq\text{Si-NH-Si}\leq$ -Systems	20
b. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyltetramethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff in Benzol	22

c. Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyltetramethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff im Bombenrohr	22
d. Reaktionen des 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4disila-2,5-disulfa- cyclohexans (= Substanz IV)	25
α . Hydrolyse	25
β . Darstellung des Silbersalzes	27
γ . Umsetzung der Substanz IV mit gasförmigem Chlor- wasserstoff	28
δ . Alkoholyse der Substanz IV	28
ϵ . Umsetzung des Dimethyläthoxysilyl-methylmercaptans mit Dischwefeldichlorid	29
e. Umsetzung von Chloromethyldimethylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff im Bombenrohr	30
II. Polymere Verbindungen	32
1. Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyltetramethyldisiloxan mit Polysulfiden	32
a. Allgemeines und Beschreibung der Methode	32
b. Tabelle 1	
2. Vulkanisation von Silikonölen	34
a. Allgemeines über Silikone	34
b. Darstellung chlorierter Polysiloxane	36
α . Chlorierung von Dimethyldichlorsilan	37
β . Hydrolyse und Kohydrolyse dieser Chlorsilane	37
c. Vulkanisation der chlorierten Siloxane	38
α . Methode der Polymerisation	38
β . Beschreibung der Produkte	40
C. Beschreibung der Versuche	43
D. Infrarotspektren	77
E. Zusammenfassung	81
F. Literaturverzeichnis	87

"Die wissenschaftliche und technische Forschung auf dem Silikongebiet hat sich zunächst viele Jahre lang fast ausschliesslich mit solchen Silanen und Siloxanen befasst, in denen gesättigte Organogruppen an das Siliciumatom gebunden sind. In jüngerer Zeit wendet sich in verstärktem Masse das Interesse auch den organofunktionellen Verbindungen zu. Bis zum 1.1.1955 lagen über 500 Literaturstellen vor, in denen 1200 solcher Verbindungen beschrieben wurden. Mehr als 90 % dieses Materials wurde seit 1947 veröffentlicht. Wenn diese Verbindungen in der Technologie der Silikone heute noch eine untergeordnete Rolle spielen, so darf damit nicht zugleich unterstellt werden, dass dies auch für die Zukunft gelten wird. Freilich sind die Verfahren, die zu organofunktionellen Siliciumverbindungen führen, oft nicht einfach und damit Wirtschaftlichkeitsfragen für den Einsatz erschwerend. Aber es gibt zweifellos Gebiete und Probleme, wo die Leistung der Produkte schwerer wiegt als ihr Preis; zum anderen scheint es, dass oft schon der Einbau relativ kleiner Anteile organfunktioneller Silane in Silikonpolymere deren Eigenschaften in verschiedener Weise zu modifizieren gestattet. Die Zukunft aller Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet wird auch darin zu sehen sein, dass sie die Brücke von der siliciumorganischen zur rein organischen Chemie schlagen und dem Chemiker die Möglichkeit an die Hand geben, Verbindungen und Arbeitsprinzipien aus beiden Bereichen der Chemie zu kombinieren."

(Nach W. Noll Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie-Weinheim, Bergstr. 1960)

A. Aufgabenstellung.

Silikone und Thiokole stellen zwei Klassen von Kunststoffen mit sehr verschiedenen Eigenschaften und demzufolge auch sehr verschiedenen Anwendungsgebieten und Anwendungsbreiten dar. Durch Umsetzung von chlorierten Siloxanen mit Sulfiden und Polysulfiden, sollte die Grundlage zu einer neuen Stoffklasse gelegt werden, in der die Eigenschaften der Silikone mit denen der Thiokole kombiniert sind.

Um einen Eingang in das bis jetzt noch völlig unerschlossene Gebiet zu finden, sollten zunächst einfache, niedermolekulare, mindestens an zwei Kohlenstoff-Atomen chlorierte Siloxane mit Sulfiden, Polysulfiden und Seleniden umgesetzt werden. Die dabei gewonnenen Erfahrungen sollten dann auf höhermolekulare Siloxane übertragen werden.

Über die in jüngster Zeit beinahe lawinenartig angewachsene Forschung auf dem Gebiet organfunktioneller Silikone existieren bereits ausgezeichnete Zusammenfassungen^{1,2}. Es erscheint deshalb unnötig, im Rahmen vorliegender Arbeit die verschiedenartigen Möglichkeiten dieses Gebiets allgemein darzustellen. Aus diesem Grund sollen nur die in direktem Zusammenhang mit den hier behandelten Problemen stehenden Literaturbeispiele erwähnt werden.

B. Beschreibung der Ergebnisse

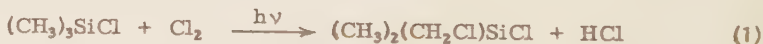
I. Monomere Verbindungen

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien

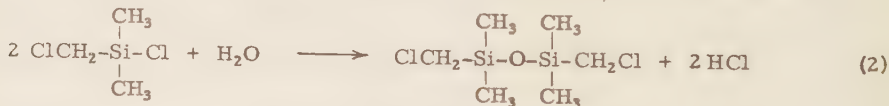
a. Chlorierung von Trimethylchlorsilan.

R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOT³ substituierten 1945 erstmals am organischen Rest von Methylchlorsilanen und Methylsiloxanen Wasserstoff gegen Chlor und wurden dadurch zu Wegbereitern für die Chemie der "Kohlenstoff-funktionellen Organosiliciumverbindungen"², da ein grosser Teil der in den folgenden Jahren aufgefundenen neuen Verbindungen aus diesen "chlorierten Siloxanen" durch Substitution des Halogens dargestellt wurde. Bis heute kennt man 3 Wege, die zu "chlorierten Methylsiloxanen" führen.

α. die von R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOT beschriebene Methode einer direkten Chlorierung von Methylchlorsilanen unter Einwirkung von UV-Licht nach dem Schema:

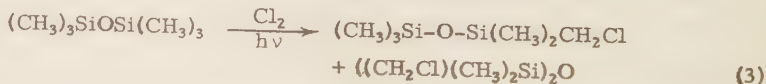


und anschliessender Hydrolyse des gebildeten chlorierten Chlorsilans nach



β. das von I. I. MC BRIDE und H. C. BEACHELL ausgearbeitete Verfahren⁴ zur Chlorierung von Methylchlorsilanen nicht mit elementarem Chlor, sondern mit Sulfurylchlorid und schliesslich

γ. den Weg der direkten Chlorierung von Hexamethyldisiloxan, den K. A. ADRIANOV⁵ 1954 beschrift, der dabei in recht guten Ausbeuten zu monochloriertem und dichloriertem Hexamethyldisiloxan kam:



Das in dieser Arbeit verwendete Ausgangsmaterial 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan = $[(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ wurde nach α und β dargestellt.

Die Darstellung nach α bzw. nach einem etwas modifizierten Verfahren nach F. RUNGE und W. ZIMMERMANN⁶ lieferte, wie Versuch 1 zeigt, in recht guter Ausbeute (43%) aus Trimethylchlorsilan das am Kohlenstoff monochlorierte Chloromethyl-dimethylchlorsilan (Sdp. 115°), sowie als Nebenprodukt in ca. 15proz. Ausbeute das an einem Kohlenstoff dichlorierte Dichloromethyl-dimethylchlorsilan (Sdp. 149°). Es wurde dabei festgestellt, dass es nicht nötig ist, die Belichtung mit einer Quarzlampe durchzuführen; es genügt nach unserer Erfahrung bereits eine gewöhnliche 500-W-Lampe, um die Reaktion durchzuführen. Die Ausbeute an monochloriertem Trimethylchlorsilan lag dabei allerdings etwas (10%) unter den in der Literatur³ angegebenen Werten. Die Chlorierung nach der 2. Methode (β) führte trotz mehrfacher Wiederholung bei weitem nicht zu den in der Literatur beschriebenen Ausbeuten.

I. I. MC BRIDE und H. C. BEACHELL chlorierten Trimethylchlorsilan mit Sulfurylchlorid unter Peroxykatalyse. Bei der direkten Vereinigung der beiden Reaktionspartner tritt noch keine Reaktion ein. Erst wenn Chlorbenzol als Lösungsmittel zugegeben wird und die Temperatur erhöht wird, sollte in 38proz. Ausbeute Chloromethyl-dimethylchlorsilan entstehen. Die Ausbeute konnte auf 52% gesteigert werden, wenn das Sulfurylchlorid zugetropft wurde. Nach A. F. REID und C. J. WILKINS⁷ hingegen ist der Zusatz von Chlorbenzol unnötig. Versuche zur Chlorierung von Tetramethylsilan mit Sulfurylchlorid verliefen nach Angaben in der Literatur^{8, 9} ergebnislos. Im Verlauf vorliegender Arbeit konnte nach (Versuch 2) nur in 27proz. Ausbeute Chlormethyl-dimethylchlorsilan erhalten werden.

Es erscheint uns daher zur Chlorierung von Methylchlorsilan die Methode nach R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOT günstiger als die nach I. I. MC BRIDE und H. C. BEACHELL. Letztere hingegen soll sich als besonders gut zur Chlorierung von Äthyl- und höheren Gruppen erwiesen haben^{10, 11, 12}.

b. Hydrolyse von Chloromethyl-dimethylchlorsilan.

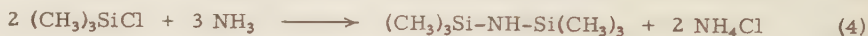
Die Hydrolyse von Chloromethyl-dimethylchlorsilan geht ebenso wie die von Dichloromethyl-dimethylchlorsilan glatt und ohne Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung (siehe Kapitel A b.) vor sich^{13, 14, 15}, während z. B. bei der Hydrolyse von $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ Chloroform abgespalten wird¹³. Halogensubstituierte Arylsilane werden im gleichen Sinn von Chlorwasserstoff angegriffen^{16, 17}.

Im einzelnen wurde so verfahren (Versuch 3), dass eine bestimmte Menge Chloromethyl-dimethylchlorsilan in die 3-4fache Menge kaltes Wasser gegeben und gut

durchgeschüttelt wurde. Die nach Gleichung (2) entstehende ölige Schicht wird mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther abgezogen und das zurückbleibende Öl (= 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan) bei Normaldruck destilliert. Ausbeute bei der Hydrolyse 85 %; Sdp. 204°; $n_D^{20} = 1.4382^x)$

c. Ammonolyse von Chloromethyl-dimethylchlorsilan.

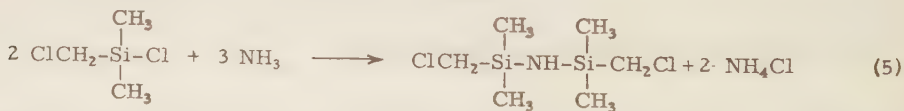
Hexamethyldisilazan, $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$, ist leicht und in guter Ausbeute aus Trimethylchlorsilan und Ammoniak darzustellen, indem man einfach auf eine Lösung des Trimethylchlorsilans in einem inerten Lösungsmittel einen Überschuss von gasförmigen Ammoniak einwirken lässt, das gebildete Ammonchlorid abfiltriert und das Hexamethyldisilazan destilliert^{18,19}.



Andererseits reagieren aber die am Kohlenstoff gebundenen Chloratome im 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyl-disiloxan mit Ammoniak unter Bildung eines Gemisches von Aminoorgansilanen²⁰.

Diese beiden Austauschreaktionen des Chlors unterscheiden sich aber, wie leicht einzusehen ist, hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der sie vonstatten gehen. So kann man annehmen, dass die Substitution des am Silicium gebundenen Chlors viel leichter erfolgt als die des am Kohlenstoff gebundenen Chlors.

Das ist in der Tat der Fall, wie unsere Versuche zeigten (Versuche 4 und 5). Liess man zu einer ätherischen Lösung von Chloromethyl-dimethylchlorsilan, die auf -78° gekühlt ist, unter Rühren eine nach

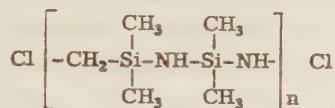


stöchiometrische Menge flüssigen Ammoniaks tropfen, so konnte in guter Ausbeute (ca. 40 %) 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan isoliert werden. Es stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die bei 92-95°/5 Torr siedet. Die Dichte beträgt $\rho_{20}^0 = 1.069$ der Brechungsindex $n_D^{25} = 1.467$.

x) Über die Darstellung von 1,3-Dichloromethyl-tetramethyldisiloxan und dessen nachfolgende Umsetzung mit Kaliumhydrogensulfid kann auch in der "Zulassungsarbeit für das Lehramt an höheren Schulen" von W.J. SCHWAIER an der Universität München, 1961, nachgelesen werden.

Daneben entstand in geringer Menge (ca. 20%) ein harzartiger, brauner Rückstand, der bei ca. 60° zu erweichen beginnt.

Der Chlorgehalt dieses Produktes lag mit 6-15% je nach Darstellungsbedingungen viel zu niedrig gegenüber dem des monomeren Silazans (30,6%); der Stickstoffwert war mit 9-15% gegenüber dem des Silazans (6,2%) zu hoch. Es wird daher angenommen, dass es sich um ein Polymeres folgender Struktur handeln könnte:



Um die Bildung dieses polymeren Körpers zu verhindern und damit die Ausbeute an Silazan zu steigern, wurde im Versuch 5 die Methode etwas abgeändert:

In einem Dreihalskolben, der mit KPG-Rührer, Gaseinleitungsrohr und Ätznatron-Trockenrohr versehen war, wurde eine Lösung von Chloromethyl-dimethylchlor-silan in trockenem Äther auf -78° gekühlt. Aus einer Falle wurde dann eine stöchiometrische Menge (Gleichung 5) Ammoniak durch das kurze Gaseinleitungsrohr, das nicht in die Lösung tauchte, so schnell unter starkem Rühren einkondensiert, dass durch das NaOH-Rohr kein Ammoniak entwich. Dadurch wurde verhindert, dass örtlich keine zu hohe NH₃-Konzentration entstand, die eine Bildung von polymeren Produkten begünstigen kann.

So erhielten wir nach der Aufarbeitung in ca. 70proz. Ausbeute analysenreines 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan. (Die Reinausbeute war deshalb nicht höher, weil sich das Produkt trotz mehrfacher Destillation immer wieder trübte, was wahrscheinlich auf unumgesetztes Chlormethyl-dimethylchlorsilan, das nur schwer abgetrennt werden kann, zurückzuführen ist, und daher mindestens 5mal destilliert werden musste, bis das Silazan analysenrein vorlag.)

Die Analyse ergab folgende Werte:

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	30.8 %	31.4 %
H	7.0 %	7.4 %
N	6.1 %	6.2 %
Si	23.5 %	24.4 %
Ce	31.2 %	30.6 %
Molgewicht 227		230.3

Diese Werte stimmten recht gut mit den für die Formel in Gl. 5 berechneten Werten überein. Auch das IR-Spektrum (Nummer 2) zeigte ausser den Si-C- und CH-Schwingungen die charakteristische NH-Frequenz.

d. Darstellung von wasserfreiem Natriumselenid

Da nach C. FABRE²¹ wasserhaltige Metallselenide an der Luft teilweise zu Polyseleniden oxydiert werden, wir aber reines, definiertes Natriummonoselenid in unsere Reaktionen einsetzen wollten, musste dieses Salz erst rein dargestellt werden.

Die benötigte Apparatur (Abb. 2) entwickelte H. RUF im Rahmen seiner Doktorarbeit²²; sie erwies sich als sehr brauchbar für die Gewinnung reinen Natriummonoselenids aus Selen und Natrium in flüssigem Ammoniak nach W. KLEMM, H. SODOMANN und P. LANGMESSER²³. Dieses Verfahren hat gegenüber anderen, wie z. B. das von H. UELSMANN²⁴, der Natrium und Selen zusammenschmilzt oder das von S. MUSPRATT²⁵ und F. WÖHLER²⁶, die Natriumselenit mit Kohle reduzieren, den Vorteil, dass es auf einfachem Weg zu einem polyselenidfreiem Natriummonoselenid führt.

Im einzelnen wurde so verfahren, dass eine bestimmte Menge Natrium (ca. 5 g) in viel flüssigem Ammoniak (ca. 500 ml) gelöst (Löslichkeit von Natrium in fl. Ammoniak siehe C. A. KRAUS, E. S. CARNEY und W. C. JOHNSON²⁷) und dann die berechnete Menge schwarzes Selen portionsweise unter Rühren aus einer Birne zugegeben wurde. Aus der tiefblauen Lösung muss sich dabei ein farbloser Niederschlag abscheiden; auch die darüberstehende Lösung muss farblos werden. War der Niederschlag rötlich, so war entweder zu wenig Ammoniak als Lösungsmittel vorhanden oder zuviel Selen zugegeben worden. Im letzteren Falle kann man die entstandenen Polyselenide durch Zugabe von kleinen Mengen elementaren Natriums wieder in Natriumselenid umwandeln.

War die Reaktion beendet, so dampfte man den Ammoniak vorsichtig durch Erwärmen des Reaktionsgefässes mit einem Fön ab. Die letzten Reste wurden am Ölpumpenvakuum entfernt. Es wurde so reines, weisses Na_2Se in 100proz. Ausbeute erhalten (Versuch 6).

2. Reaktionsfähigkeit der C-Cl- und Si-C-Bindung im 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan.

Nach F. C. WHITEMORE und L. H. SOMMER²⁸ ist das Chloratom im Trimethylsilylmethylchlorid $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ leichter substituierbar (nach dem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus) als in seinem organischen Analogon, dem Neopentylchlorid. Der Grund dafür ist die relativ starke sterische Hinderung im 2. Fall²⁹, die im ersten Fall nicht auftritt, da der Bindungsabstand der Si-C-Bindung mit $1.90 \text{ \AA}$ bedeutend grösser als der der C-C-Bindung mit $1.54 \text{ \AA}$ ist².

Einen gegenteiligen Effekt kann man aber aus der Tatsache herauslesen, dass Trimethylsilylmethylchlorid nicht so glatt wie n-Hexylchlorid mit Natriumalkoholat reagiert²⁸. Das kommt daher, dass nicht nur sterische Gründe für die Reaktion ausschlaggebend sind, sondern dass man auch die Elektronegativitäten in Betracht ziehen muss: hierbei ist leicht einzusehen, dass durch das positivere Si-Atom (Si-C-Bindung nach PAULING 88 % kovalent, 12 % polar³⁰) der nucleophile Angriff am benachbarten Kohlenstoffatom erschwert wird³¹.

Gesteigert werden kann die Reaktionsfähigkeit aber durch Einführung elektrophiler Substituenten anstelle einer Methylgruppe³¹. So ist z. B. Chloromethylpentamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ bedeutend reaktionsfähiger als Trimethylsilylmethylchlorid. Allerdings erfolgt bei der Reaktion mit Natriumalkoholat neben der Substitution auch eine Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung³², wenn nämlich der nucleophile Angriff nicht am Kohlenstoff sondern am Silicium erfolgt.

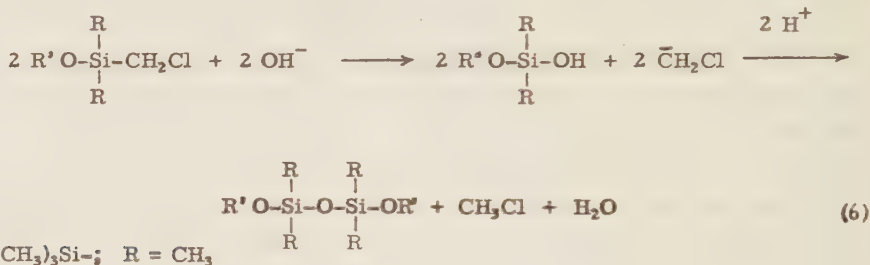
Diese Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung erfolgt besonders leicht durch Hydroxylionen sowie durch Amid-Ionen. Sie wird noch bedeutend erleichtert, wenn mehr als ein Wasserstoff an einer Methylgruppe gegen Chlor substituiert ist.

D. h. $\text{CCl}_3 > \text{CHCl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}$ ^{13,15,3,33}. So wird z. B. $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ schon durch kaltes Wasser quantitativ in Chloroform und Kieselsäure gespalten.

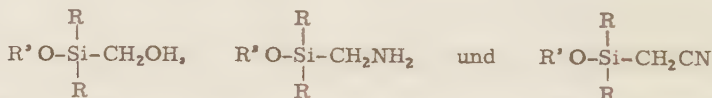
Dies sind die Hauptreaktionsmöglichkeiten, die bei Reaktionen von α -chlorierten Siloxanen in Betracht gezogen werden müssen. Man kann daraus schon erkennen, dass es fast unmöglich ist, genau vorauszusagen, welche strukturbedingte Eigenschaft es im konkreten Fall ist, die eine bestimmte Reaktion in ganz bestimmter Weise ablaufen lässt.^{x)}

x) siehe auch C. EABORN, *Organosilicon Compounds*, Butterworth London, 1960 und W. NOLL, *Chemie und Technologie der Silikone*, Verlag Chemie Weinheim/Bergstrasse 1960.

An den Reaktionen des Chlormethyl-pentamethyldisiloxans $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ und des 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})$ ist das sehr schön zu sehen: Diese Substanzen reagieren nämlich mit relativ kleinen, stark basischen Anionen nach folgendem Schema:

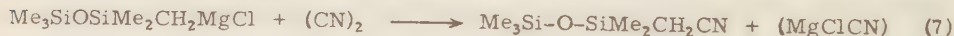


Deshalb können Verbindungen des Typs



nur auf Umwegen, nicht aber direkt aus dem halogenierten Siloxan und CN^- , NH_2^- und OH^- dargestellt werden^{34,35,36}.

So stellte M. PROBER³⁴ die Verbindung $\text{Me}_3\text{SiOSiNa}_2\text{CH}_2\text{CN}$ folgendermassen dar:



Andererseits gehen Chlormethyl-pentamethyldisiloxan bzw. 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Mercaptiden und Rhodaniden normale Substitutionsreaktionen mit dem "Kohlenstoffchlor" ein, wobei die Silicium-Kohlenstoffbindung erhalten bleibt:



$\text{R} = \text{CH}_3, \quad \text{R}' = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \quad \text{R}'' = \text{H}, \text{R}, \text{CN}$

Bei diesen Umsetzungen wurden jedoch bis jetzt immer nur monofunktionelles Siloxan, also $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ mit mono- oder bifunktionellen, nucleophilen Agenzien (NaSH^{37} , NaSCN^{37} , $\text{HSR}^{38,39}$) oder bifunktionelles Siloxan, also 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan, mit monofunktionellen, nucleophilen Agenzien (z. B. NaSCN^{40}) umgesetzt.

3. Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Kaliumhydrogensulfid

a. Reaktionsmöglichkeiten

Wie bereits oben erwähnt, wurden zur Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan nur immer monofunktionelle nucleophile Agenzien herangezogen. Wir hingegen versuchten in dieser Arbeit das bifunktionelle, chlorierte Siloxan mit dem ebenfalls bifunktionellen Sulfid-Ion und Selenid-Ion zur Reaktion zu bringen. Dabei bestehen, wenn der nucleophile Angriff nicht am Silicium mit nachfolgender Spaltung der Silicium-Kohlenstoffbindung erfolgt, drei verschiedene Reaktionsmöglichkeiten:

α) Setzt man Methylenchlorid mit Natriumsulfid, Natriumpolysulfiden oder Natriumhydrogensulfid um, so entstehen, wie M. SCHMIDT und K. BLÄTTNER⁴¹ zeigen konnten, polymere, thiokolartige Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(CH_2S)_x$. Wobei $x = 3, 4$ oder grösser sein kann.

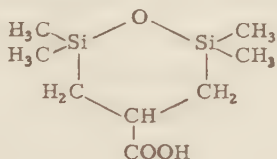
Es könnten in Analogie dazu in unserem Fall Verbindungen des Typs $(-CH_2(CH_3)_2-Si-O-Si(CH_3)_2-CH_2-S-)_x$ entstehen.

β) Eine zweite Möglichkeit der Reaktion könnte beim Arbeiten mit SH^- als nucleophilen Partner auftreten, indem einfach beide Cl durch SH unter Bildung eines Di-thiols substituiert werden.

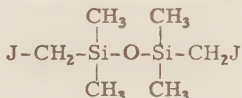
γ) Als dritte Möglichkeit muss dann noch die intramolekulare Kondensation des eben erwähnten Di-thiols zu einem Sechsring in Betracht gezogen werden.

Eine einzige Verbindung dieses Typs konnte in der Literatur gefunden werden:

L. H. SOMMER und J. M. MASTERSON⁴² erhielten folgende ringförmige Verbindung:



bei der Umsetzung von Natriummalonester mit 1,3-Bis-jodomethyl-tetramethyldisiloxan



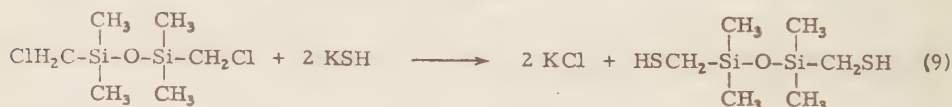
Für die Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan wurde sowohl Kaliumsulfid als auch Kaliumhydrogensulfid herangezogen. Dabei erwies sich die

Umsetzung mit Kaliumhydrogensulfid als weitaus vorteilhafter. Das ist leicht einzusehen, da das viel stärker basisch reagierende "neutrale Sulfid" bevorzugt die Silicium-Kohlenstoffbindung angreift und nur zum geringen Anteil Substitution des am Kohlenstoff gebundenen Chlors erfolgt.

Anders ist es, wenn man das chlorierte Siloxan mit Kaliumhydrogensulfid reagieren lässt; hierbei tritt ausschliesslich Substitution ein. Eine Silicium-Kohlenstoff-Spaltung wird nicht beobachtet. Der Grund dafür, dass durch Sulfid-Ionen das C-Atom und nicht das Si-Atom angegriffen wird, welches aus den bereits geschilderten Gründen einen nucleophilen Angriff leichter erleiden sollte und ja tatsächlich durch Hydroxyl- und Amid-Ionen auch leichter erleidet, ist vielleicht in der Grösse dieser Anionen zu suchen. Es ist auffallend, dass relativ grosse Anionen wie Rhodanid, Sulfid am Kohlenstoff substituieren, während die kleinen OH^- - und NH_2^- -Anionen bevorzugt die Silicium-Kohlenstoffbindung spalten. Es scheint also so, als ob der nucleophile Angriff am Silicium durch die erstgenannten Anionen durch Methylgruppen sterisch gehindert ist und daher die Substitution am Kohlenstoff erfolgt.

b. Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Kaliumhydrogensulfid

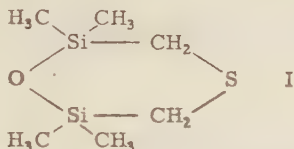
Kaliumhydroxyd wurde in Alkohol gelöst und in diese Lösung bis zur Sättigung H_2S eingeleitet. Dann wurde eine der Gleichung



entsprechende Menge 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan unter Rühren zuge-
tropft. Es schied sich bald weisses Kaliumchlorid ab. Die Reaktion wurde dann
durch Kochen am Rückfluss zu Ende geführt und zwar so lange, bis sich kein ent-
weichender Schwefelwasserstoff mehr nachweisen liess. Dann wurde vom Kalium-
chlorid abfiltriert, die alkoholische Lösung etwas eingeengt und anschliessend mit
der ca 5fachen Menge Wasser versetzt. Es schieden sich dabei Öltröpfchen ab, die
mit Äther aufgenommen wurden. Diese Lösung wurde dann mit Calciumchlorid ge-
trocknet und destilliert. Wir erhielten so in 60proz. Ausbeute eine farblose, ölige
Flüssigkeit vom Siedepunkt $66.5-67.5^\circ/12$ Torr. Smp. $10-12^\circ$, $n_D^{20} = 1.4722$,
 $d_4^{20} = 0.985$, sowie einen viskosen Rückstand (10 %) (Versuch 7).

Die Substanz war chloridfrei und enthielt auch keine SH-Gruppen, was dadurch be-
wiesen wurde, dass mit Jodlösung keine Entfärbung auftrat.

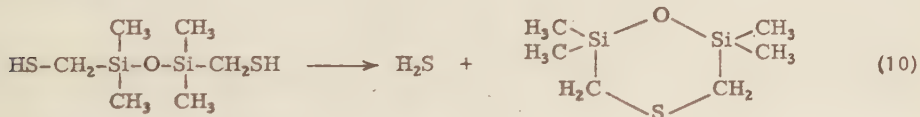
Die Analysenwerte, das Molekulargewicht sowie die anschliessend beschriebenen Reaktionen lassen den eindeutigen Schluss zu, dass es sich um eine Verbindung folgender Formel handelt:



2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2,6-disila-cyclohexan.

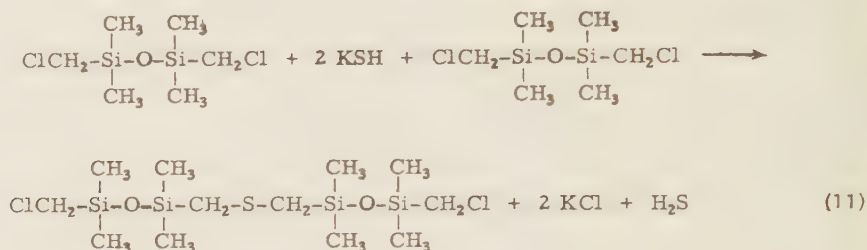
Gehalt an	gefunden	berechnet I	gef. Rückstand
C	37,46 %	37,50 %	36,6 %
H	8,36 %	8,38 %	8,5 %
S	17,30 %	17,70 %	15,0 %
Si	31,10 %	29,80 %	27,0 %
Molgewicht	185	192,4	1220

Dadurch wird erklärt, warum bei der Reaktion nach Gl. 9 Schwefelwasserstoff entweicht. Das evtl. primär gebildete Dithiol kondensiert intramolekular unter H_2S -Abspaltung:



Ob primär wirklich beide $-\text{C}-\text{Cl}$ -Bindungen in die $\text{C}-\text{SH}$ -Gruppierung übergeführt werden, oder ob bereits $-\text{C}-\text{Cl}$ mit $\text{HS}-\text{C}$ kondensiert, kann aus den Versuchen nicht entschieden werden; es ist für den Gesamtablauf der Reaktion aber ohne Einfluss. Die an der Luft bis ca 200° (Sdp. bei Normaldruck 186°) beständige Verbindung ist unlöslich in Wasser und wird davon auch nicht angegriffen. Sie löst sich sehr gut in organischen Lösungsmitteln. Um evtl. den Anteil an viskosem Rückstand, der ja dieselbe analytische Zusammensetzung wie Verb. I (Vers. 7) aufweist und sich von dieser nur durch sein Molekulargewicht ($\text{MG} = 1220 \hat{=} 5$ Ringeinheiten) unterscheidet, zu erhöhen, wurde im folgenden Versuch (8) so verfahren; Zur siedenden, alkoholischen Lösung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan wurde rasch die alkoholische KSH-Lösung zugetropft. Durch die grosse Momentankonzentration

an chloriertem Siloxan sollte eine intermolekulare Reaktion im folgenden Sinn begünstigt werden:



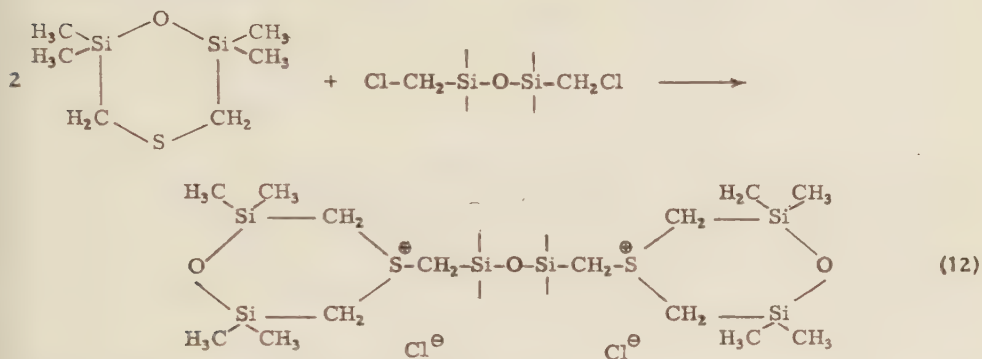
Die fraktionelle Destillation ergab jedoch die Ringverbindung I in 71proz. Ausbeute, deren Bildungstendenz offenbar sehr gross ist, sowie wiederum (ca 10 %) einen polymeren Rückstand, diesmal auch wieder mit derselben analytischen Zusammensetzung, aber geringerem Molekulargewicht (525 = doppelter Ringgrösse, frei von SH-Gruppen!).

c. Reaktionen des 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan (I).

α. Reaktion mit Ausgangsmaterial (1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan).

Liess man bei der Darstellung von I nach Versuch 7 das Reaktionsgemisch nicht ausreagieren, d.h. unterbrach man den Versuch, ohne die Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung abzuwarten, so konnte man bei der Aufarbeitung ein 5-10⁰ tiefer siedendes Öl destillieren. Die zuerst vollkommen klare Substanz trübte sich aber bei längerem Stehen; es kann sogar soweit gehen, dass sich das Gemisch nach 1-2 Monaten vollkommen verfestigt hat. Die Analyse zeigte, dass die Substanz noch chloridhaltig, d.h. mit Ausgangsmaterial verunreinigt war (Sdp. 204⁰, I; Sdp. 186⁰!). Unsere erste Annahme, dass das Ausgangsmaterial irgendeine Aufspaltung des Ringes mit nachfolgender Polymerisation zu in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Polymeren bewirken würde, konnte nicht länger aufrechterhalten werden, sobald wir festgestellt hatten, dass sich der weisse, ätherunlösliche Stoff sehr gut in Wasser löste und dass man dabei ionogen gebundenes Chlor titrieren konnte. Alles in der Substanz vorhandene Chlor war ionogen gebunden.

Dass die Bildung der Substanz nach folgendem Schema verläuft:



konnte bewiesen werden, indem man Verb. I und chloriertes Siloxan im Verhältnis 2:1 zusammenbrachte und ca 3 Monate stehen liess (Eine Erwärmung führt hierbei nicht zum Ziel, da in diesem Falle die Reaktion umgekehrt abläuft⁴³).

Die Reaktion verläuft quantitativ.

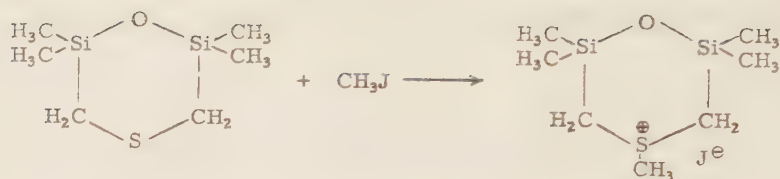
Die weisse Substanz hat einen Smp. von 158-161° und die Analysenwerte stimmen recht gut mit den theoretisch geforderten überein;

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	33.00 %	35.10 %
H	7.83 %	7.81 %
Cl	11.40 %	11.60 %
(ionogen = Gesamt)		

Sie ist sehr empfindlich gegenüber Alkali: Sie verpufft z. B. bei Berührung mit Soda oder Natriumperoxyd. Diese Tatsache steht im Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Eigenschaften von Sulfoniumsalzen⁴⁴ (Versuch 9).

β. Umsetzung von I mit Methyljodid.

Eine weitere salzartige Verbindung von einfacherer Konstitution erhält man in glatter Reaktion nach folgendem Schema:



Wir erhielten die Verbindung, indem wir I in überschüssigem Methyljodid lösten. Nach etwa 5 Minuten begann ein gelblicher Niederschlag sich abzuscheiden und nach etwa 4 Stunden hatte sich die ganze Reaktionsmischung verfestigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und gut mit Äther durchgewaschen. Der Schmelzpunkt der leicht gelblichen Substanz lag bei 153-155°.

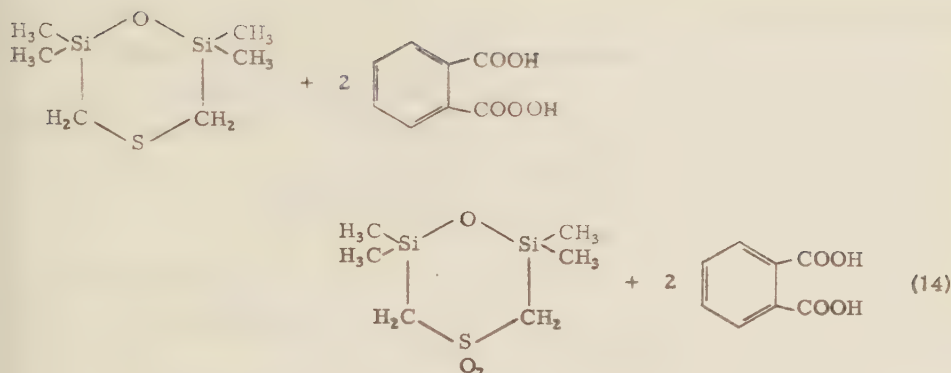
Der Versuch, die Substanz aus Alkohol-Äther umzukristallisieren⁴³, schlug fehl, denn die Verbindung zersetzte sich dabei unter Gelbfärbung. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol löslich, jedoch erfolgt hierbei eine allmähliche Zersetzung, die durch Alkalizusatz sehr beschleunigt wird. Die Analyse der Substanz liefert Werte, die recht gut mit den theoretisch geforderten übereinstimmen (Versuch 10):

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	25,54 %	25,24 %
H	5,88 %	5,70 %
J (ionogen)	37,50 %	38,00 %

γ. Darstellung von 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan-S-dioxyd.

Als weiteres Derivat des ringförmigen Siloxans I wurde dessen Sulfon durch Oxydation mit Monoperphthalsäure⁴⁵ nach Gleichung (14) dargestellt (vgl. auch G. W. DECKER u. H. W. POST⁴⁴).

Diese Oxydation wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von G. D. COOPER⁴⁴ durchgeführt. Wir tropften eine gut gekühlte Lösung (-20°) von I in Äther zu einer stöchiometrischen Menge einer Lösung von Monoperphthalsäure in Äther. (Der Gehalt dieser Lösung wird durch Titration der Jodmenge, die beim Versetzen mit Kaliumjodid frei wird, bestimmt.)



Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur kristallisierte die gebildete Phthalsäure aus. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand mit warmen Petroläther aufgenommen. Von ausgeschiedener Phthalsäure warm abfiltriert, kristallisierte das Sulfon in 85proz. Ausbeute d. Th. aus. Es wurde durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigt und hatte dann einen Smp. von 115-116°. Farblose Nadeln (Versuche 11 und 12).

Die Analysen bewiesen, dass es sich um das angenommene Produkt handelte:

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	32.41 %	32.20 %
H	7.24 %	7.11 %
Si	25.80 %	25.00 %
S	13.42 %	14.30 %
Molgewicht	182	224

δ. Katalytische Äquilibration.

Unter Äquilibration versteht man in der Siliconchemie eine Überführung von niedermolekularen, ringförmigen Siliconen (z. B. Oktamethylcyclotetrasiloxan) in höhermolekulare, kettenartige Polymere; prinzipiell kann sie nach drei verschiedenen Methoden durchgeführt werden:

1. Durch Erhitzen auf etwa 250-300° im geschlossenen System^{30,46,49}. Dieses Verfahren hat jedoch nur geringe praktische Bedeutung erlangt, da es auch Methoden gibt, die dasselbe Ziel bei niedrigeren Temperaturen mit Hilfe von Katalysatoren

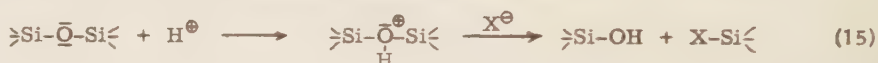
erreichen, nämlich:

2. durch Zusatz von basischen Katalysatoren wie Alkalihydroxyde⁵⁰, Alkylsilanolate⁵¹ und vielen anderen Lewis-Basen. Die Wirkungsweise dieser basischen Substanzen erklärt man sich durch einen nucleophilen Angriff am Silicium^{52, 53}, mit nachfolgender Silicium-Kohlenstoff-Spaltung und anschliessender Neuverknüpfung von Si-O-Si-Bindungen. (vgl. auch Si-C-Spaltung Kapitel A b).

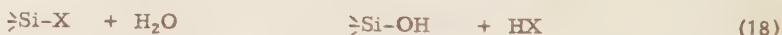
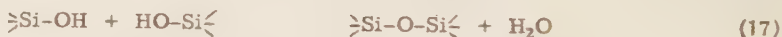
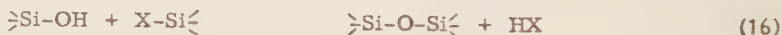
Die gängigste Art der Äquilibration ist

3. Säurekatalysierte Äquilibration: Diese unterscheidet sich im Reaktionsmechanismus prinzipiell von der unter 2. besprochenen Reaktionsweise.

Man stellt sich dabei etwa folgenden Mechanismus vor:



Da offenbar ein Energiegefälle nach der höhermolekularen Siloxankette hin besteht, schliessen sich Reaktionen an, die die Öffnung der Siloxankette durch Neuverknüpfungen wieder rückgängig machen⁵⁴. Es kondensieren also -Si-OH und X-Si- von Neuem etwa folgendermassen;

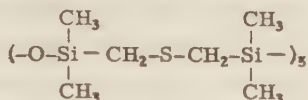


Die bei der letzten Reaktion freiwerdende Säure steht dann zur erneuten Spaltung von >Si-O-Si< zur Verfügung.

Die gebräuchlichste Säure für die saure Äquilibration ist Schwefelsäure⁵⁴, jedoch wurden auch fast alle anderen protonenaktiven Stoffe dafür schon herangezogen. Wegen des Umfangs der hauptsächlich in der Patentliteratur beschriebenen einschlägigen Arbeiten soll hier nur auf die einschlägigen Literaturzusammenstellungen^{2, 30} verwiesen werden.

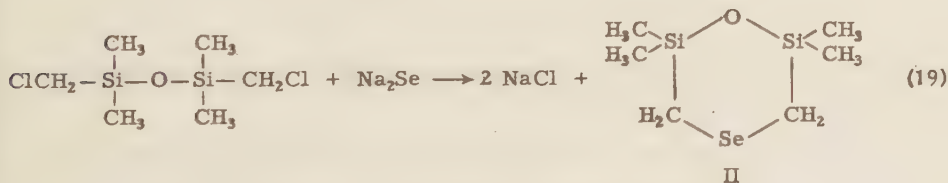
Wir versuchten, auch den neuen Heterocyclus 2.2.6.6-tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6 disila-cyclohexan (I) durch Zusatz von 10 % konz. Schwefelsäure zu äquilibrieren. Dazu wurden 10 ml I 10 Stunden lang bei Zimmertemperatur mit der Schwefelsäure verrührt. Nach dem Auswaschen der Säure mit Wasser, Aufnehmen in Äther, Trocknen und Destillieren wurden 2 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Der Rest konnte bei einer Badtemperatur von 250° im Ölpumpenvakuum nicht mehr destilliert werden. Er stellt eine farblose, viskose Flüssigkeit mit derselben analytischen

Zusammensetzung wie I dar, hat aber nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung in Benzol ein Molekulargewicht von etwa 930, was etwa einem Pentameren von I entspricht (Versuch 13):



4. a) Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumselenid

Wie oben beschrieben, konnte aus 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan und KSH in recht guten Ausbeuten die neuartige Siloxan-Thioäther-Ringverbindung I erhalten werden. In ähnlicher Weise sollte nun die analoge Selenverbindung dargestellt werden. Im Gegensatz zu I, das bei Verwendung von neutralem Natriumsulfid nur in sehr geringen Ausbeuten gebildet wird, sollte die Selenverbindung aus neutralem Selenid in wesentlich besseren Ausbeuten dargestellt werden können. Selenwasserstoff ist ja eine wesentlich stärkere Säure als Schwefelwasserstoff⁵⁵ und damit "neutrales" Selenid nicht so stark basisch wie "neutrales" Sulfid. Dadurch sollte eine Silicium-Kohlenstoffspaltung, die ja sehr stark mit der Alkalität der Reaktionslösung³² zunimmt, in weit geringerem Ausmass stattfinden. Diese Überlegungen wurden durch die folgenden Versuche bestätigt: Während I aus 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan und Natriumsulfid nicht in präparativen Ausbeuten darstellbar war (Vers. 8a), entstand die homologe Selenverbindung in ca. 40proz. Ausbeute. Im einzelnen gingen wir bei der Darstellung, die nach folgender Gleichung abläuft



II = 2,2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-2,6-disila-4-sela-cyclohexan

so vor: Eine nach Gleichung (19) stöchiometrische Menge Natriumselenid (dargestellt nach Versuch 6) wurde in absolutem Äthanol unter trockenem, im Stickstoffturm gereinigtem Stickstoff gelöst und zu der Lösung eine äquivalente Menge 1,3-Bis-

chloromethyl-tetramethyldisiloxan getropft. Unter Erwärmung setzte die Reaktion ein; sie wurde durch 3stündiges Kochen am Rückfluss zu Ende geführt. Dabei hellte sich das Reaktionsgemisch immer mehr auf und es kam zur Abscheidung von farblosem Kochsalz. Von diesem wurde nun abfiltriert und die alkoholische Lösung durch Eingiessen in Wasser und Aufnehmen mit Äther in eine ätherische übergeführt. Verfährt man nicht so, sondern versucht, das gebildete Ringprodukt durch fraktionierte Destillation vom Alkohol zu befreien (Versuch 14), so sinken die Ausbeuten ziemlich, da das gebildete II 1. trotz einer Siedepunktsdifferenz von ca 100° sehr alkoholdampfflüchtig ist und 2. unumgesetztes Na_2Se als Destillationsrückstand das gebildete II sehr festhält und so die Zersetzung beim Überhitzen beschleunigt. Der Ätherauszug wurde getrocknet und nach Abziehen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei $75-80^{\circ}/12$ Torr als gelbstichige, ölige Flüssigkeit über. Sie wird nochmals über eine kleine Vigoureux-Kolonnen rektifiziert: Sdp. $81-83^{\circ}/12$ Torr $193^{\circ}/720$ Torr, Smp. $21-23^{\circ}$, $n_D^{20} = 1.4901$

Die Ausbeute, die zu 40 % d. Th. gefunden wurde, ist recht gut, in Anbetracht der Tatsache, dass mit recht geringen Mengen (0.1 Mol) gearbeitet wurde, was natürlich relativ grosse Destillationsverluste zur Folge hatte (Versuch 15).

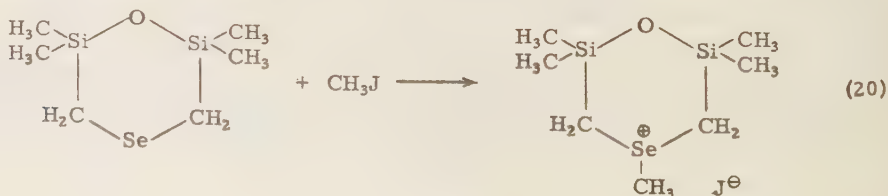
Die Analyse beweist eindeutig, dass es sich um Substanz II handelt.

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	30.56 %	30.12 %
H	6.56 %	6.70 %
Se	31.90 %	33.60 %
Si	24.30 %	23.10 %
Molgewicht	230	239.2

b) Reaktionen von 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-2,6-disila-4-sela-cyclohexan

α. Reaktion mit Methyljodid.

II liess sich ebenso wie I mit Methyljodid (Versuch 16) zu einem Selenoniumsalz in 95proz. Ausbeute umsetzen:



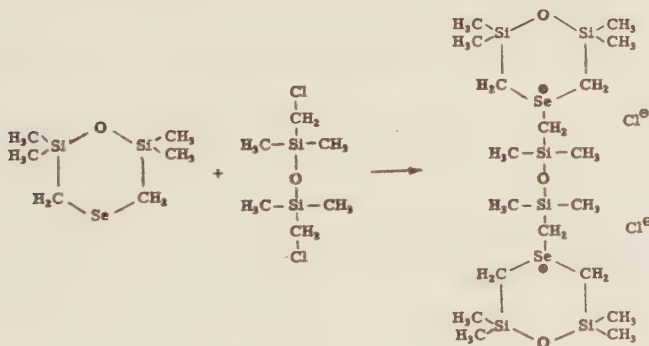
Das ätherunlösliche, in Wasser gut lösliche, gelbliche Salz hat einen mit n/10 Silbernitrat titrierbaren Jodgehalt von 34 % (Theorie 33,4 %). Es schmilzt bei 125° unter Zersetzung.

Auf Grund der Analysenergebnisse und des IR-Spektrums (No 9) kann kein Zweifel an der Struktur des nach Gleichung 20 entstehenden Produkts gehegt werden (Versuch 16):

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	21.76 %	22.00 %
H	4.86 %	4.98 %
Si	13.40 %	14.70 %
Se	21.30 %	20.70 %
J	34.00 %	33.40 %

β. Reaktion mit 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan.

Der Versuch, eine Analogieverbindung zu der aus I und 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan gebildeten darzustellen, brachte noch kein eindeutiges, durch Analysen gesichertes Ergebnis: Beim Stehenlassen von II mit dichloriertem Siloxan, die miteinander folgendermassen reagieren sollten,



konnte erst nach 4 Monaten der Beginn einer Kristallbildung beobachtet werden. Es scheint also, als ob sich diese Umsetzung noch langsamer als die mit I vollziehen würde (hier war die Reaktion nach 4 Monaten beendet) (Versuch 17).

7. Oxydation des 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sela-2.6-disila-cyclohexan (II).

Da die Oxydation von Selenoäthern - um eine solche Gruppierung handelt es sich ja im vorliegenden Fall - stufenweise (Seleno-Äther $\longrightarrow$ Selenoxyd $\longrightarrow$ Selenon) vor sich geht⁵⁶, versuchten wir zuerst einmal, das Selenoxyd durch Oxydation von II mit Monoperphthalsäure zu erhalten. Bei der Reaktion, die bei Zimmertemperatur (Versuch 18) und 0° (Versuch 19) in ätherischer Lösung durchgeführt wurde, konnte wohl Perphthalsäure zu Phthalsäure reduziert werden, aber es war kein kristallisiertes Selenoxyd zu isolieren. Versuche, das hochviskose, durch ausgeschiedenes Selen etwas rötliche Öl weiter evtl. zum Selenon zu oxydieren, hatten nur eine vollständige Zerstörung des Moleküls unter Abscheidung von elementarem Selen zur Folge. Man kann also feststellen, dass eine Reaktion, die beim Schwefel in quantitativer Ausbeute glatt zum Sulfon führt, bei der homologen Selenverbindung nur die Zerstörung des Moleküls bewirkt.

5. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Schwefelwasserstoff

a) Reaktionsfähigkeit des >Si-NH-Si< -Systems.

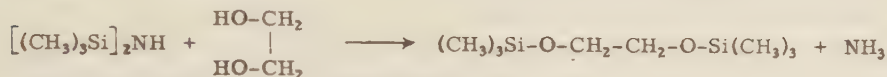
Nachdem wir durch Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Kaliumhydrogensulfid bzw. Natriumselenid in alkoholischer Lösung die neuartigen Ringverbindungen I und II erhalten hatten, wollten wir versuchen, ein Analoges dazu aus 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan und Sulfid darzustellen.

Es trat aber hierbei eine Schwierigkeit auf. Im Gegensatz zur >Si-O-Si< -Bindung, die ja sehr stabil ist und nur unter harten Bedingungen gespalten werden kann, ist die >Si-NH-Si< -Bindung labil, d.h. sie geht fast immer bei Anwesenheit von HO-R (R = org. Rest oder H) in die thermodynamisch stabilere >Si-O-R -Bindung über.^{x)} So ist es z.B. die gängigste Methode, Trimethylsilanol aus Hexa-methyl-disilazan dadurch darzustellen⁵⁸:

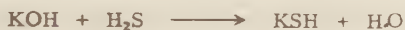


^{x)} Thermisch ist die SiNHR-Bindung (wobei R=Alkyl, Aryl, Silyl oder H sein kann) recht stabil. So kann z.B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{NHPh})_3$ bei 381°C destilliert werden⁵⁷.

Auch die Alkoholyse von Silazanen ist der beste Weg, um Trimethylsilylalkoxyde präparativ zu gewinnen⁵⁹ :

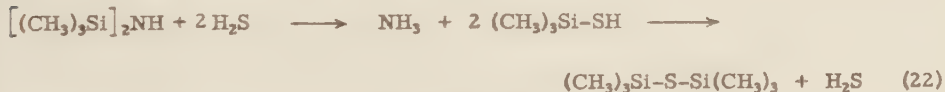


Aus diesen Gründen war es also nicht möglich, die Reaktion wie bisher in alkoholischer Lösung durchzuführen. Auch konnten wir nicht wie bisher mit KSH arbeiten, da ja durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ätzkali-Lösung nach



auch Wasser entsteht. Da nun reines KSH nur schwierig darzustellen und auch in den meisten Lösungsmitteln unlöslich ist, wollten wir zuerst einen einfacheren Weg versuchen, indem Schwefelwasserstoff direkt in Anwesenheit einer organischen Base als Chlorwasserstoffacceptor mit 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan umgesetzt wurde. Inwieweit durch den Schwefelwasserstoff eine Spaltung der $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ -Bindung stattfinden würde, war nicht vorherzusehen.

Hexamethyldisilazan reagiert nämlich mit Schwefelwasserstoff nur schwierig zum Trimethylsilylthiol bzw. Hexamethyldisilthian⁶⁰ :



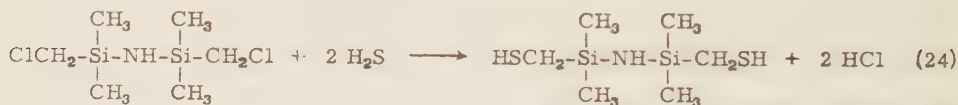
während die gängige Darstellungsmethode für Trimethylsilylthiol durch folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht wird:



Die im folgenden durchgeführten Versuche sollten daher zeigen, ob und in welchem Mass eine Substitution an den beiden reaktionsfähigen Stellen im 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan, also einerseits an den beiden "Kohlenstoff-Chloratomen", andererseits an der $\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}$ -Gruppierung möglich wäre.

b. Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff in Benzol.

Die nach der Gleichung



äquivalenten Mengen 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan und Triäthylamin wurden in Benzol gelöst. In diese Lösung leiteten wir unter Kochen am Rückfluss getrockneten Schwefelwasserstoff ein. Nach einigen Stunden trübte sich die Lösung und nach 2 Tagen konnte ein weisser Niederschlag, nämlich das Hydrochlorid des Triäthylamins in 1/3 der zu erwartenden Menge abfiltriert werden. Als nach 10 Tagen Schwefelwasserstoffeinleiten immer noch erst 2/3 der theoretischen Hydrochloridmenge abfiltriert worden war, wurde der Versuch abgebrochen, denn es schien so, als ob die Reaktion zu einem bestimmten Gleichgewicht hin verlaufen würde (d.h. die Hydrochloridmenge die in derselben Zeit abgeschieden wurde, wurde immer geringer). Der Grund wird wohl in der Reversibilität der Reaktion 25 zu suchen sein. Das Reaktionsgemisch wurde nun destilliert. Nachdem das Benzol und überschüssiges Triäthylamin abgezogen war, konnten wir nach mehrmaligem Destillieren in ca 10proz. Ausbeute ein Produkt mit konstantem Siedepunkt (104-107°/12 Torr) und einem Schmp. von 40° destillieren. Da es aber noch 6 % Chlor enthielt, war es sicher nicht rein, sondern wahrscheinlich ein Gemisch zwischen einer neuen Verbindung und dem Ausgangsmaterial (Versuch 22).

c. Umsetzung des 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazans mit Schwefelwasserstoff im Bombenrohr.

Um evtl. bessere Ausbeuten zu erhalten, wurde (Versuch 22) die Reaktion nach Gleichung 24 und 25 nicht mehr in benzolischer Lösung, sondern unter Druck im Bombenrohr durchgeführt.

Dazu kondensierten wir in ein Bombenrohr aus Jenaer Glas, das ca. 30 cm lang war, ca 7 g Schwefelwasserstoff ein, der durch Calciumchlorid getrocknet war. Auf den flüssigen Schwefelwasserstoff, der durch Kühlen mit flüssiger Luft verfestigt worden war, wurde dann die äquivalente Menge (Gleichung 24) vorgekühltes 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan und darauf die nach Gleichung 25 äqui-

valente Menge Triäthylamin gegeben. Das Bombenrohr wurde zugeschmolzen und bei Zimmertemperatur drei Tage im Stahlschutzmantel stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch verfestigte sich zu einem weissen Körper (Triäthylaminhydrochlorid). Nach dem Abkühlen im Tri-Kohlensäurebad wurde das Rohr geöffnet und der weisse Festkörper mit Äther herausgespült. Der Äther wurde abfiltriert und der Rückstand gut mit Äther gewaschen.

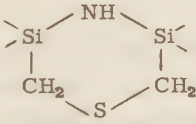
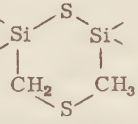
Die vereinigten Ätherlösungen wurden dann destilliert. Nachdem der Äther abdestilliert war, blieb ein gelbes Öl zurück, das bis 170° Badtemperatur nicht mehr zu destillieren war, aus dem aber beim Abkühlen weisse, blättchenförmige Kristalle sich ausschieden; allmählich erstarrte das ganze Öl.

Eine Chloridbestimmung zeigte, dass die Substanz noch 6 % Chlorid enthielt, also wahrscheinlich mit Ausgangsmaterial verunreinigt war. Einen Hinweis darauf glaubten wir schon dadurch erhalten zu haben, dass a. 25 % zu wenig (nach der Stöchiometrie der Gleichung) Triäthylamoniumhydrochlorid gefunden wurde, und dass daher b. noch etwas überschüssiges Triäthylamin bei der Destillation nach der Ätherfraktion übergegangen war.

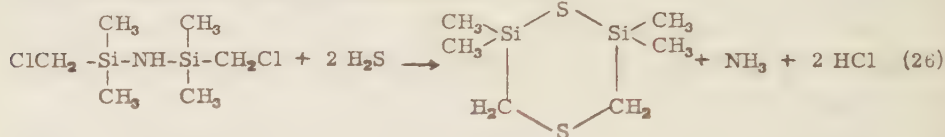
Wir versuchten, das Produkt umzukristallisieren. Dabei hat sich trockener Petroläther gut bewährt.

Wir erhielten so sehr schön blättchenförmige, farblose Kristalle mit einem Schmp. von $81-83^{\circ}$. Sie zersetzten sich an feuchter Luft. Dabei entwich aber kein Ammoniak. Eine quantitative Stickstoffbestimmung (durch Methode nach Kjeldahl oder Verbrennung) verlief auch negativ. Das heisst also, dass die Reaktion bestimmt nicht in der erwarteten Weise (Gleichung 24, 25) abgelaufen war.

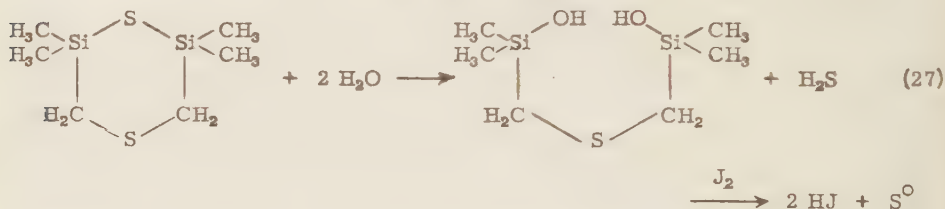
Die weiteren Analysen:

Gehalt an	gefunden	Theorie f. 	Theorie f.  = III
C	35.11 %	37.70 %	34.60 %
H	7.73 %	8.90 %	7.70 %
S	30.80 %	16.70 %	30.70 %
Si	27.60 %	29.30 %	26.80 %
N	-	7.50 %	-
Molgewicht	186	291	208

weisen darauf hin, dass eine Substanz der Struktur III, gebildet durch Substitution der zwei Chloratome am Kohlenstoff und des Silazan-Stickstoffs durch Schwefel, etwa nach folgender Gleichung entstanden wäre:



Dafür spricht auch die Tatsache, dass nur ein Schwefelatom im Molekül mit wässriger Jodlösung reagiert, etwa nach dem Schema:



Man kann die Substanz sehr schön mit n/10 Jodlösung titrieren: Wir lösten eine abgewogene Menge in wenig Aceton oder Äther und titrierten bis zur bleibenden Braunfärbung (Versuch 23).

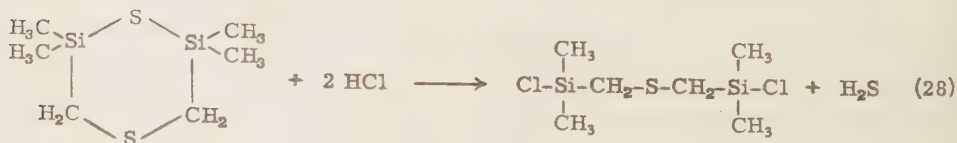
S_{titr.} gefunden : 14.4 % Theorie : 15.3 %

Diese Analysenergebnisse sprachen sehr für die Substanz der Struktur III. Sie liessen sich aber nach den im folgenden geschilderten Reaktionsweisen, die den Strukturbeweis kräftigen sollten, nicht mehr aufrechterhalten:

So konnte weder beim Versetzen mit Wasser in homogener oder heterogener Phase (Zugabe von Aceton als Homogenisierungsmittel), noch beim Kochen mit Alkali oder Säure, Sulfid oder Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden.

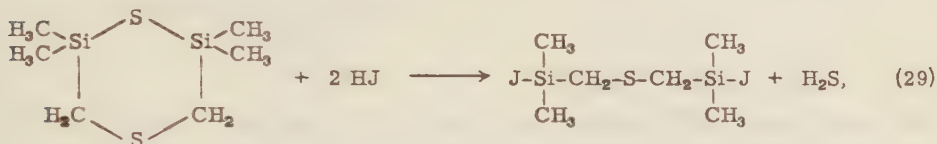
Es konnte mit Silbernitratlösung immer nur ein gelbes Silbersalz (Silbermercaptid) ausgefällt werden (Versuch 24).

Beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff (Versuch 25) reagierte die Substanz wohl unter starker Erwärmung, aber der nach der Gleichung



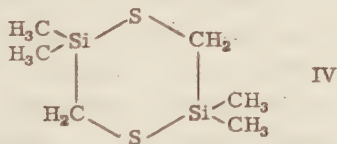
erwartete Schwefelwasserstoff⁶² liess sich nicht nachweisen. Das destillierbare Reaktionsprodukt (Sdp. 130°) reduzierte auch noch in derselben Masse wie die Ausgangssubstanz. (III)

Auch ein Versuch, den >Si-S-Si< -Schwefel nach V. MURTHY⁶³ (Versuch 26) mit Hilfe der Reaktion



bei der trockener Jodwasserstoff auf die in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Substanz einwirkt, und der entweichende Schwefelwasserstoff mit Cadmiumcarbonat aufgefangan und anschliessend mit n/10 Jodlösung titriert wird, schlug fehl. Dass die Reaktion bei >Si-S-Si< -Bindungen stattfindet, beweist ein Vergleichsversuch (Versuch 26 a) mit Hexamethyldisilthian $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{S}$. Da nun einem Sulfid (H_2S) zwei Mercaptangruppen ($-\text{CH}_2-\text{SH}$) bezüglich ihres Reduktionsvermögens äquivalent sind, wäre es möglich, dass sie im Molekül vorliegen oder aber bei der Hydrolyse entstehen.

Dass sie nicht von vorneherein vorliegen, bewies eine Bestimmung von aktivem Wasserstoff nach ZEREWITINOFF-TSCHUGAEFF. Die einzige nach all diesen Tatsachen noch in Frage kommende Struktur für die Verbindung ist folgende:



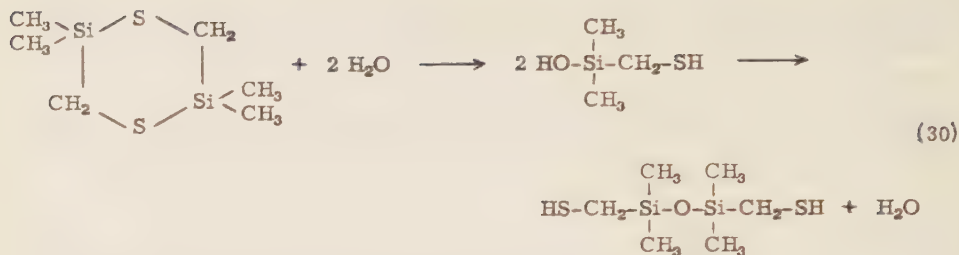
1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disila-2.5-disulfa-cyclohexan,

also ein Isomeres zu III.

d. Reaktionen des 1.1.4.4-Tetramethyl-1.4-disila-2.5-disulfa-cyclohexans.

Diese Struktur (IV) erklärt eindeutig die Reaktionsweisen der Substanz:

α Die Hydrolyse erfolgt nach Gleichung:



Um dieses Methylthiol-dimethylsilanol bzw. 1.3-Bis-methylthiol-tetramethyl-disiloxan^{x)} präparativ darzustellen (Versuch 27), wurde die Verbindung IV in Alkohol gelöst, mit Wasser versetzt und eine halbe Stunde gekocht. Der Alkohol wurde zur Hälfte abdestilliert und mit Wasser und Äther versetzt. Der abgetrennte und getrocknete Ätherauszug wurde destilliert.

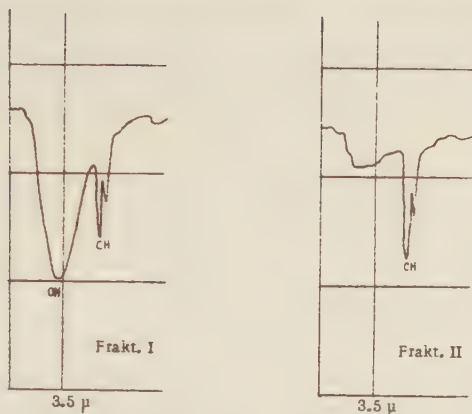
Dabei destillierte bei 62-67°/10 Torr eine 1. Fraktion und bei 70-100° eine 2. Fraktion. Beide Fraktionen unterschieden sich bezüglich ihres durch Analyse gefundenen C-, H- und S-Wertes kaum; diese stimmen sehr gut mit den theoretisch geforderten Werten überein. Fraktion I hat aber ein Molekulargewicht von 145 (Theorie f. Silanol = 122).

Fraktion II hat ein gefundenes Molekulargewicht von 193 (Theorie f. Siloxan = 226).

Danach ist anzunehmen, dass es sich bei den 2 Fraktionen, die durch Destillation nicht scharf getrennt werden konnten, um das Silanol und Siloxan handelt.

Dieser Befund wurde noch gestützt durch die Tatsache, dass sich in Fraktion I beim Stehen langsam unter Kondensation zum Siloxan Wassertropfen abschieden. Ein Vergleich der IR-Schwingungen der 2 Fraktionen bei 3.5 μ zeigt auch sehr deutlich, dass bei I die OH-Frequenz vorliegt, die bei II nahezu fehlt.

^{x)} P. V. BONSIGNORE, C. S. MARVEL und S. BANERJEE⁸⁵ konnten zeigen, dass sich Verbindungen des Typs HS-(CH₂)_n-Si-O-Si-(CH₂)_n-SH (n = 2, 3) die durch Anlagerung von H₂S an Allylsiloxanverbindungen gewonnen werden, durch Oxydation in Kettenpolymere von über Disulfidbrücken verbundene Siloxane überführen lassen.

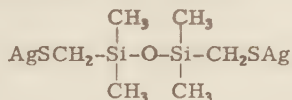


Analysen:

Gehalt an	gef. Fr. I	ber. Fr. I	gef. Fr. II	ber. Fr. II
C	31.40 %	29.5 %		
H	8.21 %	8.2 %		
S	25.30 %	25.80 %	27.9 %	28.3 %
Molgewicht	145	122	193	226

β. Darstellung des Silbersalzes (Versuch 24)

Wir versetzten eine acetonische Lösung (Versuch 24) der Substanz IV mit wässriger n/10 Silbernitratlösung. Sofort schied sich dabei ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet wurde. Der nach dem Zersetzen der Substanz mit konz. HNO_3 und Titrieren mit n/10 Rhodanidlösung gefundene Silbergehalt betrug 48.4 %, der für die Formel



berechnete 48.9 %.

Die Substanz färbt sich am Licht dunkel, unter Lichtausschluss ist sie aber haltbar.

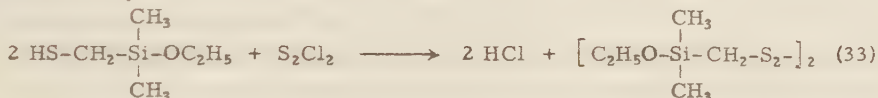
aromatisch riechende Öl wurde in 80proz. Ausbeute gewonnen. $n_D^{22} = 1,4433$. Die Thiolgruppe konnte wiederum mit $n/10$ Jodlösung titriert werden, daraus ergab sich ein Schwefelgehalt von 20.1 %; Theorie 21.3 %

Dieser Wert kann zusammen mit den CH-Analysenwerten und dem IR-Spektrum No 11 als Beweis der Struktur der Verbindung V gelten.

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	40.1 %	40 %
H	9.34 %	9.3 %
S	20.1 %	21.3 %

ε. Umsetzung der Verbindung V mit Dischwefeldichlorid (Versuch 29).

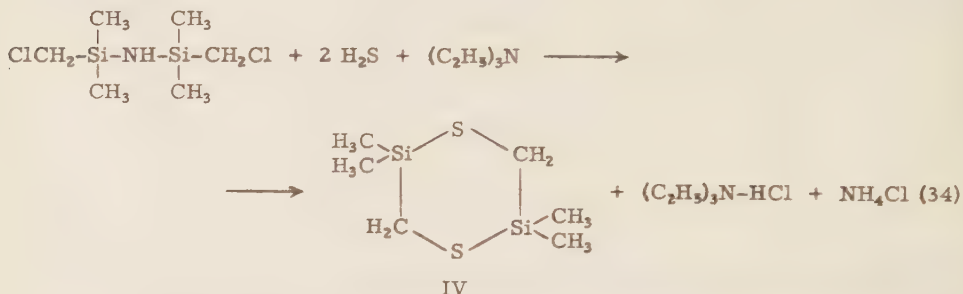
Um noch einen weiteren Beweis für das Vorhandensein der Thiolgruppierung in der Verbindung V zu erhalten, setzten wir V mit Dischwefeldichlorid nach folgendem Schema um:



Zu diesem Zweck wurden stöchiometrische Mengen V und Dischwefeldichlorid in Petroläther unter Kochen zur Reaktion gebracht. Es entwickelte sich dabei Chlorwasserstoff. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte (nach einer halben Stunde), wurde der Petroläther abgezogen und das zurückbleibende Öl bei 3 Torr Druck zu destillieren versucht. Es siedete bei $150\text{--}160^\circ$ und begann sich dabei aber schon etwas unter Schwefelausscheidung im Destillationskolben zu zersetzen. Trotzdem erhielten wir ein klares Destillat, dessen Analysenwerte etwa mit denen des angenommenen, nach Gleichung 33 entstehenden Produktes übereinstimmen. (Dass der C-Wert zu tief gegenüber dem theoretisch geforderten liegt, hat wohl darin seinen Grund, dass sich bei der Verbrennung Siliciumcarbid gebildet hat. Der zu niedrige Schwefelwert liegt wohl schon an der teilweisen Zersetzung (s. o.).

Gehalt an	gefunden	Theorie
C	29.3 %	33.2 %
H	6.5 %	7.2 %
Si	14.3 %	15.4 %
S	32.0 %	35.4 %
Molgewicht	326	362

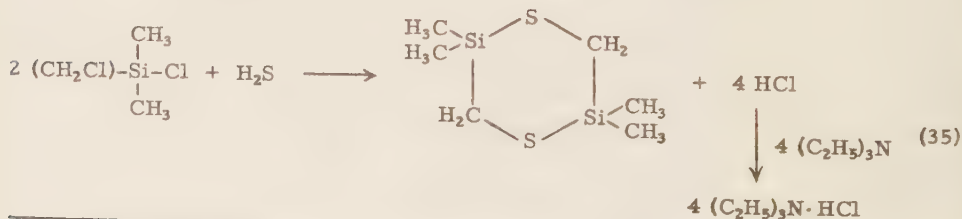
Auf Grund all dieser Reaktionen kann man wohl mit Sicherheit annehmen, dass sich bei der Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff ein Produkt IV nach folgendem Schema bildet:^{x)}



Die Stöchiometrie dieser Gleichung (34) wurde im Versuch 30 nachgeprüft. Dabei zeigte sich, dass der feste Rückstand des Ätherauszugs nicht reines Triäthylaminhydrochlorid, sondern ein Gemisch aus diesem und Ammonchlorid darstellt. Das konnte sehr einfach durch den prozentualen Chloridgehalt festgestellt werden: gefunden 35,1 %, theoretisch für äquimolare Mischung 36,7 %.

e. Umsetzung von Chloromethyldimethylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff im Bombenrohr.

Nun sollte noch versucht werden, ob es nicht möglich ist, nach



^{x)} Den Mechanismus der Reaktion könnte man sich vielleicht so vorstellen, dass durch Protonenaddition am Stickstoff des >Si-NH-Si< die >Si-N -Bindung so polarisiert wird, dass SH nucleophil an einem Siliciumatom unter Aufspaltung der Si-NH-Si-Bindung angreift.

$$\text{>Si-NH}_2\text{-Si}^\oplus + \text{SH}^\ominus \longrightarrow \text{>Si-NH}_2 + \text{>Si-SH}$$

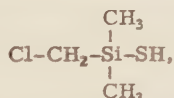
Das dabei entstehende Aminosilan reagiert wiederum glatt zum Thiol⁶¹. Diese Thiole reagieren dann mit den C-Cl in der bekannten Weise. Denn dass der Angriff des H_2S nicht am C-Cl erfolgt, beweist ja die entstehende Verbindung IV. Wäre ersteres der Fall, müsste ja Verbindung III d. h. C-S-C-Bindungen entstehen.

direkt aus dem chlorierten Chlorsilan und Schwefelwasserstoff unter Zusatz von Triäthylamin als Chlorwasserstoffakzeptor die Verbindung IV darzustellen. Wir verfahren genauso wie vorher schon beschrieben, indem wir nach Gleichung 35 äquivalente Mengen der 3 Reaktionspartner im Bombenrohr vereinigten (Versuch 31) und das Reaktionsgemisch 3 Tage stehen liessen. Nach dieser Zeit hatte sich der Inhalt des Rohres so verfestigt, dass er nach dem Öffnen nur noch durch Zerschlagen des Rohrs mit dem Hammer und Herauslösen der Reaktionsprodukte aus dem Scherben-Triäthylaminhydrochloridgemenge mit Äther verarbeitet werden konnte. Bei der Destillation des vom Äther befreiten Öls erhielten wir ca. 50 % Ausgangssubstanz zurück; aus dem Rückstand kristallisierte in etwa 30proz. Ausbeute das gesuchte Produkt IV (Schmelzpunkt 81-83°).

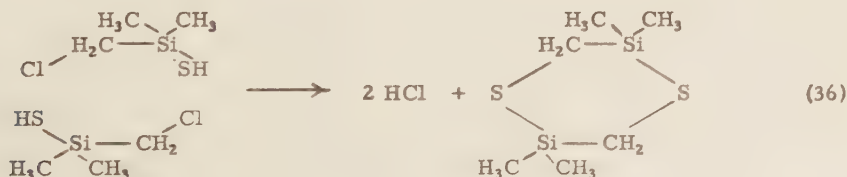
Die weissen Blättchen konnten durch Umkristallisieren aus Petroläther noch gereinigt werden.

Dass die Ausbeuten in diesem Falle so niedrig liegen, hat wohl darin seine Ursache, dass durch das vollkommene Festwerden des Reaktionsgemisches die Reaktion nicht mehr glatt in homogener Lösung stattfinden kann.

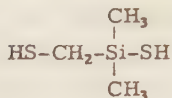
Trotzdem stellt diese Reaktion noch eine Stütze für die vorgeschlagene Struktur und vor allem den Mechanismus der Bildung der Substanz IV dar. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das am Silicium gebundene Chlor vor dem am Kohlenstoff gebundenen Chlor zum Thiol reagiert; es entsteht so dieselbe hypothetische Zwischenstufe, das Chlormethyl-dimethylsilathiol



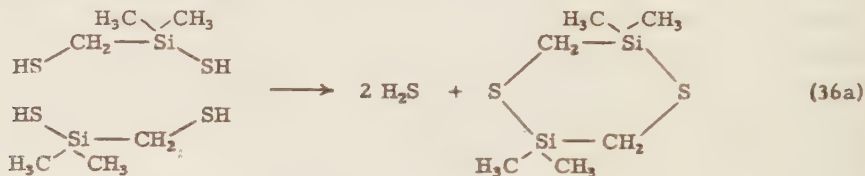
wie wir sie auch bei der Aufspaltung des 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff annehmen. Diese Zwischenstufe reagiert dann wohl mit einem 2. Molekül unter Abspaltung von 2 Molekeln Chlorwasserstoff und Bildung des Ringes.



Eine 2. Möglichkeit wäre, dass sich als Zwischenstufe ein Dithiol



bildet, das dann durch intermolekulare Schwefelwasserstoffabspaltung zum stabilen Endprodukt reagiert.

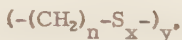


II. Polymere Verbindungen

1) Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Polysulfiden.

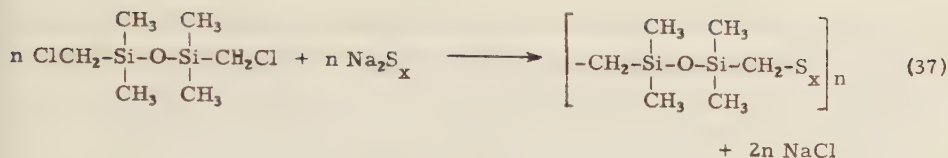
a. Allgemeines und Beschreibung der Methode.

Setzt man höher chlorierte, einfache Kohlenwasserstoffe wie z.B. Methylenchlorid (CH_2Cl_2) oder Äthylenchlorid mit Natriumpolysulfiden (Na_2S_x) um, so gelangt man zu den sogenannten Thiokolen. Diese in der Technik nicht unwichtigen polymeren Produkte haben die allgemeine Formel



Besondere technische Bedeutung haben, wie schon erwähnt, die von J. C. PATRICK⁶⁴ sowie von E. M. FETTES und I. S. IORCZAK⁶⁵ bearbeiteten Äthylenthiohole erhalten. In unserem Institut wurden von K. O. BLAETTNER⁶⁶ die Umsetzungsprodukte von Methylenchlorid und Natriumpolysulfiden bearbeitet. Sie stellen gelbgrüne, schmierige, bei höheren Schwefelgehalten fester werdende hochpolymere Körper der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{CH}_2\text{S}_x)_n$ wobei $x = 2, 3, 4, 5$ oder 6 sein kann, dar. Wir wollten nun in der vorliegenden Arbeit die Grundlage zu einer neuen Stoffklasse legen, in der die Eigenschaften der Thiokole mit denen der Silicone verknüpft sind. Zu diesem Zweck wollten wir folgende allgemeine Umsetzung prüfen:

*Umsetzung von 1,3-Bis- chloromethyl- tetramethyl- disiloxan mit	Aufarbeitung nach	Art der entstehenden Produkte	Analysenergebnis gef. theor.f.	Molekulargewicht	Ergebnis der Versuche	
Na_2S_2	a	10% destillierb. Öl Sdp. 41-44°/3 Torr $n_D^{20} = 1.4716$ 60% Rückstand der am HV bei 170° nicht destillierbar ist	$\frac{\text{R-S}_1}{\text{R-S}_2}$ 15.7 % S 27.9 % Si 35.9 % C 8.09% H 28.2 % S 26.3 % Si 30.75% C 7.02% H $\frac{\text{R-S}_1}{\text{R-S}_2}$ 28.6 % S 25.0 % Si 32.2 % C 7.15% H	M = 1041	Ringverbindung I Beweis: Analysen, n_D^{20} , Sdp. $[-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_2-]_{4.68}$ da gegen I_2 nicht reduzierend und chloridfrei; ringförmig.	Versuch 32
Na_2S_3	a	1.Vorl. 40-45°/3 Torr ca. 10% Ausbeute 2.Vorl. 45-52°/0.1 Torr ca. 10% Ausbeute Rückstand ca. 50% bei 200° am HV nicht destillierbar	$\frac{\text{R-S}_1}{\text{R-S}_2}$ (Ring I) 14.9 % S 27.8 % Si $n_D^{20} = 1.4720$ I_2 $n_D^{20} = 1.4722$ $\frac{\text{R-S}_2}{\text{R-S}_3}$ 29.6 % S 23.9 % Si $\frac{\text{R-S}_2}{\text{R-S}_3}$ 36.9 % S 20.4 % Si 21.9 %	M = 1050	Ringverbindung I da gegen I_2 nicht reduzierend und chloridfrei; ringförmig $[-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_3-]_{4.12}$	Versuch 33
Na_2S_4	b	gelbes nicht de- stillierbares Öl	$\frac{\text{R-S}_4}{\text{R-S}_3}$ 45.4 % S 17.9 % Si	1450	$[-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_4-]_5$ Scheidet nach 2monatigem Stehen Schwefelkristalle ab	Versuch 34
Na_2S_5	a	dicke Schwefel- abscheidung beim Aufnehmen in Äther/Wasser	$\frac{\text{R-S}_4}{\text{R-S}_3}$ 41.5% S 18.9% Si 44.5% 19.5%		$[-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_5-]_x$	Versuch 35
Na_2S_6 bei Ztl.-Temp.	a	geringe Schwefel- abscheidung hochviskoses gelbes Öl	$\frac{\text{R-S}_4}{\text{R-S}_3}$ 43.4% S 19.0% Si 44.5% 19.5%	1145	$[-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_6-]_{4.1}$ scheidet nach 2monatigem Stehen Schwefelkristalle aus.	Versuch 36
Na_2S_4	b	dicke Schwefel- abscheidung beim Lösen des nach b erhaltenen klaren gelben Öls in Äther	$\frac{\text{R-S}_6}{\text{R-S}_5}$ 49.0% S 19.0% Si 50 % 17.6%	1275	$[-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{S}_6-]_{4}$ hochviskoses, gelbes, nicht ganz klares Öl.	Versuch 37
		R = $-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ CH ₃ CH ₃				



Wir brauchen hierbei von vorneherein mit keiner Spaltung der Silicium-Kohlenstoff-Bindung, wie sie bei der Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit neutralem Natriumsulfid zum Teil auf Grund der im Kapitel I,2 geschilderten, starken Basizität des Sulfids auftritt zu rechnen, da ja erfahrungsgemäss⁶⁷ Polysulfide stärker sauer als Sulfide reagieren, damit wird auch eine hydrolytische Spaltung der Salze unter Bildung von Hydroxyl-Ionen (die ihrerseits die Si-C-Bindung spalten) in weit geringerem Masse auftreten.

Unter den zahlreichen in der Literatur zu findenden⁶⁸⁻⁷² Angaben über die Darstellung von Polysulfiden hat sich als am einfachsten die von J. BLOCH u. F. HÖHN⁷¹ erwiesen. Nach dieser Vorschrift schmilzt man $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in seinem Kristallwasser und löst darin eine berechnete Menge Schwefel unter Rühren auf.



Man gelangt dabei allerdings nicht zu genau definierten Polysulfiden, sondern nur zu Gemischen mit mittlerer (d. h. dem x entsprechender) Zusammensetzung. Daraus erklären sich auch die verschiedenen Reaktionsprodukte (Tabelle 1), die bei kleinem x (d. h. $x = 2$ oder 3) noch getrennt werden können, da hierbei noch monomere Ringe entstehen können, bei grossem x aber wohl als Polymerengemisch vorliegen.

Die Versuche 32-37 wurden folgendermassen durchgeführt:

Eine bestimmte Menge Schwefelblumen wurde in der nach Gleichung (38) äquivalenten Menge Natriumsulfid (ca. $1/20$ Mol), das in seinem Kristallwasser geschmolzen war, aufgelöst. Zu dieser Lösung, die noch mit etwas Methanol verdünnt worden war, wurde in der Kälte eine äquivalente Menge von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan, verdünnt mit Methanol, zugeetropt.

Die Reaktion wurde durch Kochen am Rückfluss zu Ende geführt. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde es entweder

- a) in Äther-Wasser gegossen, der Ätherauszug getrocknet und destilliert oder
- b) wenn sich aus der alkoholischen Reaktionslösung eine 2. ölige Schicht ausschied, letztere vom Alkohol getrennt, mit Wasser und Methanol ausgekocht und dann an der Ölpumpe vom Alkohol befreit.

Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte stellen entweder monomere Verbindungen (I) oder polymere, gelbe, sehr viskose Öle dar. Diese Öle scheiden beim Stehen oder beim Lösen in Äther, in dem sie gut löslich sind (in Alkohol schlecht und in Wasser unlöslich) Schwefel ab. So erhält man z. B. bei der Reaktion von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan und Natriumpentasulfid bei der Aufarbeitung nach b) ein klares Öl, das beim Stehen oder Lösen in Äther Schwefel abscheidet und nur noch ca. 4 Schwefelatome pro Siloxaneinheit enthält (siehe Tabelle 1).

2) Vulkanisation von Silikonölen.

a. Allgemeines über Silikone.

Angesichts der überwältigenden Vielzahl an - häufig nur als Patentschriften - veröffentlichten Untersuchungen auf dem Gebiet der Silikon-Chemie kann an dieser Stelle nur auf einige einschlägige Literaturzusammenfassungen^{30,73-75} verwiesen werden. Darüber hinaus sollen im folgenden nur einige grundlegende Tatsachen wiederholt werden;

Die weitaus wichtigste Gruppe der Silikone ist bis heute noch die der Methylsilikone, der Silikone also, die als organische Reste Methylgruppen tragen.

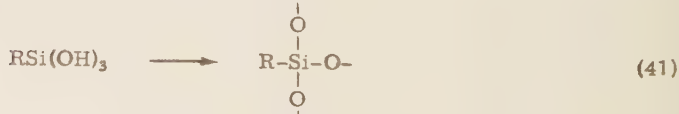
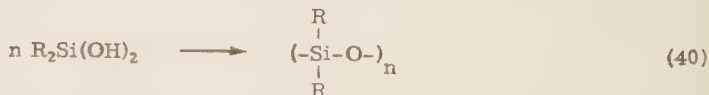
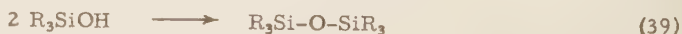
Innerhalb dieser Klasse unterscheidet man dann je nach den durch die Struktur bedingten physikalischen Eigenschaften zwischen:

a) Silikonölen

b) Silikonharzen und

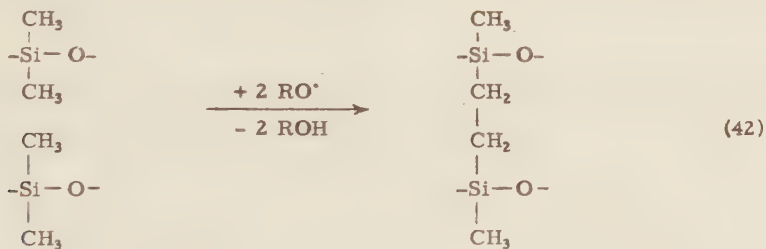
c) dem Spezialfall Silikongummi.

Man kommt zu den einzelnen Strukturen dadurch, dass man in der Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$, die durch ihr intermolekulares Kondensationsbestreben unter Wasserabspaltung im Endeffekt in Quarz übergeht, eine verschiedene Anzahl von Hydroxylgruppen durch organische Reste (speziell Methylgruppen) ersetzt und dadurch wahlweise Kondensationszentren blockiert.

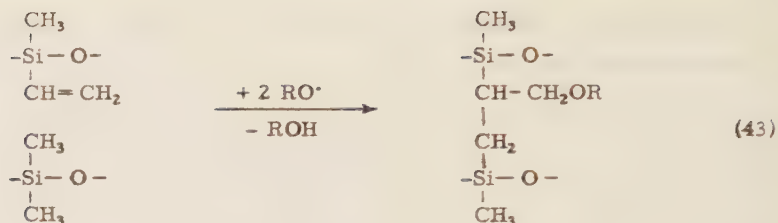


Hexamethyldisiloxan stellt ein Beispiel für die erste Reaktionsgleichung dar. Silikonöle entstehen nach der 2. Gleichung und die Harze nach der 3. Gleichung.

Diese sehr vereinfacht dargestellten Tatsachen werden in der Technik insofern variiert, als zur Kondensation fast immer Gemische dieser 3 Grundtypen herangezogen werden und dass man so durch Wahl der Molekülgrösse (Abbruch der Kondensation durch R_3SiOH -Einheiten und Anzahl der Kettenverzweigungen durch $RSi(OH)_3$ -Einheiten) zu Produkten gelangt, die bestimmte, gewünschte Eigenschaften besitzen. Aber damit sind die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Struktur und damit der Eigenschaften noch lange nicht erschöpft. Man kann auch die Methylgruppen ganz oder teilweise durch andere organische Gruppen wie höhere Alkyl-, Aryl- oder Vinylgruppen ersetzen und dadurch ganz bestimmte Eigenschaften der Silikon-Endprodukte planmässig hervortreten lassen. So sind z. B. Phenyl- oder Methyl-Phenyl-silikone sehr temperaturbeständig ($400-500^{\circ}$); die Harze dieser Gruppe sind nicht so spröde wie reine Methylsilikonharze. Der dritte Fall, der Silikongummi, entsteht dadurch, dass hochmolekulare Dimethylpolysiloxane mit Peroxyden über $Si-CH_2-CH_2-Si$ -Brücken etwa nach folgendem Schema vernetzt werden.⁷⁶

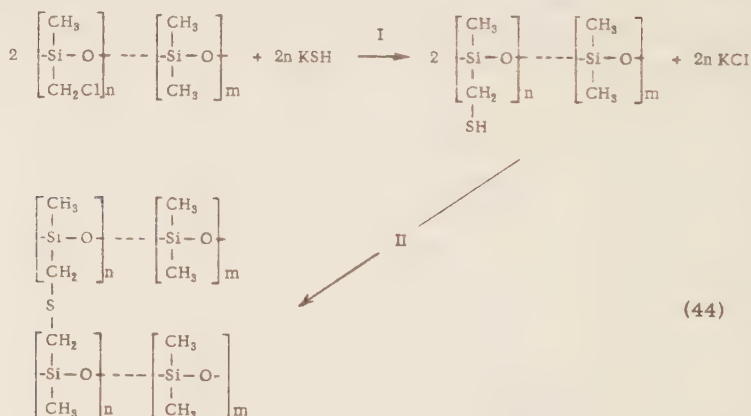


Erleichtert kann diese Vernetzung dadurch werden, dass man von vorneherein in das Dimethylpolysiloxan eine bestimmte Anzahl von Vinyl-Gruppen einbaut, die dann etwa so reagieren:⁴⁶



Wir wollten im Rahmen vorliegender Arbeit versuchen, ob es nicht möglich sei, Siloxan-Ketten über C-S-C-Brücken, wie man sie ja beim gewöhnlichen Gummi kennt, zu verknüpfen und dadurch zu gummi- oder harzartigen Massen aus Silikon-ölen zu gelangen.

Zu diesem Zweck wollten wir am Kohlenstoff chlorierte Siloxan-Öle etwa nach folgendem Schema umsetzen:



b. Darstellung der chlorierten Polysiloxane.

Chlorierte Silikone stellen neben den fluorierten Silikon⁷⁷⁻⁸⁰ und den Cyanomethyl- bzw. Cyanoäthyl-Silikon⁸¹ die eigentlich einzigen organo-funktionellen Siloxane dar, die bereits technisch hergestellt werden. Sie haben schlechtere mechanische Eigenschaften als reine Methylsilikone, die gummiartigen Stoffe sind aber bei tieferer Temperatur noch elastisch⁸² und quellen nicht in organischen Lösungsmitteln.⁸³

Zu ihrer Darstellung bestehen 2 Möglichkeiten:

1. Entweder die direkte Chlorierung von Siloxanölen oder
2. die Hydrolyse oder Kohydrolyse von chlorierten und unchlorierten Dimethyldichlorsilan, wobei man je nach Wahl der Zusammensetzung des Silangemisches verschieden hoch chlorierte Siloxanketten (Verhältnis m:n in Gleichung 44) erhalten kann. Diese letztere Methode benutzen wir. Wir mussten also zuerst Chloromethyl-methyldichlorsilan darstellen.

α. Chlorierung von Dimethyldichlorsilan.

Zur Chlorierung von Dimethyldichlorsilan nach einer Vorschrift von R. H. KRIEBLE und I. R. ELLIOT³ wurde die Apparatur der Abbildung 1 benutzt. Der Reaktionsablauf lässt sich so formulieren:

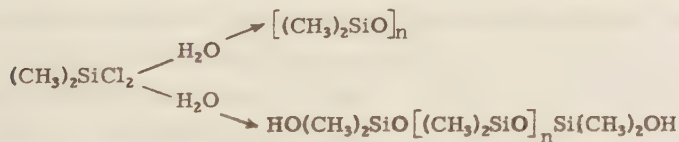


Die Chlorierung, die wieder unter Belichtung mit einer 500-Watt-Lampe ausgeführt wurde, wurde unterbrochen, sobald pro Mol eingesetzter Substanz ein Mol Chlorwasserstoff freigesetzt worden war (Versuch 38).

Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab dann neben etwas Ausgangssubstanz und geringen Mengen von höher chlorierten Produkten in ca. 60proz. Ausbeute das Chloromethyl-methyldichlorsilan (Sdp. 122°).

β. Darstellung von chlorierten Siloxanölen durch Hydrolyse und Kohydrolyse von Chloromethyl-methyldichlorsilan und Dimethyldichlorsilan.

Die einfachste Art, ein Polysiloxangerüst aufzubauen, besteht in der Hydrolyse von Organohalogensilanen. Je nach den gewählten Hydrolysebedingungen gelangt man jedoch zu verschieden hoch kondensierten Produkten. Denn die Art der Eigenkondensation der primär gebildeten Silanole wird durch die nebenbei entstehende und augenblicklich vorhandene Wasserstoffionen-Konzentration stark beeinflusst. So ergibt z. B. Dimethyldichlorsilan mit Wasser 20-50 % cyclische Dimethylpolysiloxane und 80-50 % kettenpolymere Dimethylpolysiloxan-α-ω-diole⁸⁴.



$n = 3, 4, 5$ und höher.

Der Anteil an niedermolekularen, cyclischen Siloxanen wird noch höher, wenn man

mit 6n wässriger Salzsäure hydrolysiert.^{x)}

Durch Zusatz einer geringen Menge Trimethylchlorsilan zum Dimethyldichlorsilan lassen sich Kettenabbrüche herbeiführen und man kann auf diese Weise Polymere mit grösserer oder kleinerer Anzahl von Gliedern erhalten.

Wir versuchten in dieser Arbeit Polymere zu erhalten, die in organischen Lösungsmitteln noch löslich waren (denn die nachfolgende Umsetzung mit KSH sollte homogen, in organischer Phase durchgeführt werden) und erreichten das folgendermassen:

eine gegebene Menge Chloromethyl-methyldichlorsilan (Versuch 39) oder die Mischung einer bestimmten Menge Chloromethyl-methyldichlorsilan mit einer bestimmten Menge Dimethyldichlorsilan (Versuch 40) unter Zusatz von 2% Trimethylchlorsilan wurde in die 3-4fache Menge Eiswasser unter Rühren eingegossen. Die dabei entstandene ölige Schicht wurde mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Zurück blieben farblose, viskose Öle, die in organischen Lösungsmitteln einschliesslich Äthanol vollkommen löslich waren. Eine Chloridbestimmung nach dem Aufschluss der Substanz mit Natriumperoxyd zeigte, dass das ganze am Kohlenstoff gebundene Chlor im Molekül noch vorhanden war, während das am Silicium gebundene Chlor abhydroysiert wurde. (Vgl. auch Kap. A 2; Si-C-Spaltung).

c. Vulkanisation der chlorierten Siloxane

α. Methode der Polymerisation

Wie bereits geschildert, wollten wir durch die Reaktion von chlorierten Siloxanpolymeren mit Sulfiden eine Verknüpfung der Ketten bzw. Ringe über C-S-C-Brücken erreichen (Gl. 44). Als Methode der Wahl stand dabei die schon bei der Darstellung der monomeren Verbindung I angewandte Arbeitsweise zur Verfügung. Wir versuchten also auch hierbei wieder, das chlorierte Siloxan in alkoholischer Lösung mit der stöchiometrischen Menge (bezogen auf Chloridgehalt) Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung umzusetzen.

Für die eigentliche Reaktion wurde eine, der Chloridmenge im einzusetzenden Siloxan entsprechende Menge Ätzkali in ca 50 ml Alkohol gelöst und mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt. Dann wurde zu der Lösung in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler eine Lösung des entsprechenden Siloxans in

^{x)} Über weitere Hydrolyseverfahren siehe W. NOLL, Chemie und Technologie der Silikone, Verlag Chemie Weinheim, Bergstr. 1960

20 ml Alkohol unter Rühren langsam zugetropft. Es schied sich dabei Kaliumchlorid aus.

A) Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde noch 4-5 Stdn. am Rückfluss gekocht. Dabei schied sich dann bei den höher chlorierten Siloxanen (ab 25 % $[\text{ClCH}_2(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{O}^-)]$) das hochpolymere Produkt in gequollenem Zustand bereits ab. Es wurde durch Kochen mit Wasser vom Kaliumchlorid befreit und im Trockenschrank bei 120° bis zur Gewichtskonstanz (ca 5 Stdn.) getrocknet.

Die erhaltenen Produkte wurden nach dem Aufschluss nach WURZSCHMITT analysiert.

Summenformel	chloridfreie Substanz		Versuch Nr.
	gefunden	theor.	
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S}_{1/2} \end{array} \right]_n$	Si 29.1 % S 17.1 % C 25.0 % H 5.5 %	31.4 % 17.9 % 27.0 % 5.6 %	Versuch 41
$\left[\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{Si}-\text{O}- & \text{Si}-\text{O}- \\ & \\ \text{CH}_2-\text{S}_{1/2} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Si 34.3 % S 9.3 %	33.7 % 10.2 %	Versuch 42
$\left\{ \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_2 \text{ S}_{1/2} \end{array} \right] \text{-----} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 \right\}_n$	Si 37.0 % S 4.4 %	36.0 % 5.3 %	Versuch 43

B) Anstatt nach A die Polymerisation von hochsubstituierten Siloxanketten bzw. Ringen zu Ende zu führen, wurde das Reaktionsgemisch 3 Stunden bei Zimmertemperatur reagieren gelassen und noch eine Stunde bei maximal 50° gehalten. Es schieden sich dann keine gequollenen Polymeren aus. Man konnte dann nach Abfiltrieren des Kaliumchlorids Äther und Wasser zugeben. Nach dem Trocknen der Ätherschicht konnte man den Äther abdampfen und die Polymerisation im Trockenschrank (bei 120°, 2 Tage) zu Ende führen. Es hinterblieben dann auf dem Glas glasklare, harzige Überzüge. (Es können auch Stoffe mit der Ätherlösung getränkt werden und dann im Trockenschrank imprägniert werden).

Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass die Polymerisation viel langsamer abläuft als in Lösung, denn es können durch Zugabe von alkoholischer AgNO_3 -Lösung zur

in Alkohol gequollenen Substanz noch Schwarzfärbungen beobachtet werden, was wahrscheinlich von noch vorhandenen SH-Gruppen herrühren dürfte.

Auf diese Art wurde nach Kohydrolyse polymerisiert:

100 % $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$ (Versuch 47)

80 % $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$ + 20 % $(\text{CH}_3)\text{SiCl}_3$ (Versuch 48)

C) Eine dritte Art der Polymerisation ist bei solchen Siloxanen möglich, die wenig $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppen besitzen. Man kann Reaktionsgemische mit bis zu ca 20 % $-\text{CH}_2\text{SH}$ -Gruppen kochen, ohne dass sich die Polymeren ausscheiden. Man dampft von solchen Lösungen den Alkohol nach dem Abfiltrieren von KCl im Vakuum ab und kann das dann hinterbleibende Öl durch Erwärmen oder Stehenlassen direkt polymerisieren.

Auf diese Art wurde nach Kohydrolyse polymerisiert:

13 % $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}_2$ + 87 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (Versuch 44)

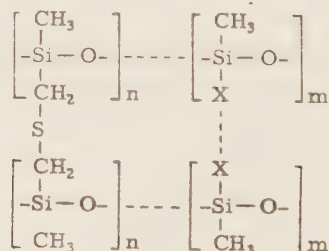
16 % " + 83 % " (Versuch 45)

7 % " + 92 % " (bleibt ölig !) (Versuch 46)

Die Versuche, chlorierte Siloxane mit Polysulfiden (Na_2S_4) zu vernetzen, schlugen fehl. Es entstanden polymere Produkte mit einem viel zu geringen Schwefelgehalt. Das ersah man schon daraus, dass bei der Reaktion Schwefel ausgeschieden wurde (Versuch 49).

β. Beschreibung der Produkte

Die bei diesen Versuchen (Versuche 41-48) entstandenen Produkte haben folgende allgemeine Struktur (vgl. Gleichung 44):



wobei X im allgemeinen CH_3 bedeutet, aber bei dem nach Versuch 45 entstehenden

Produkt eine Sauerstoffbrücke darstellt, da ja hierbei schon vor der Vulkanisation durch Kohydrolyse vom Methyltrichlorsilan mit Chloromethyl-methyldichlorsilan Si-O-Si-Kettenverzweigungen im Siloxanöl vorhanden waren (Siloxanöl kann bis maximal 20 % Triverzweigungen enthalten; darüber beginnt der Bereich der reinen Silikonharze).

Die Produkte sind farblos und sowohl in Wasser als auch in organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Ihre Struktur und von der Art der Polymerisation bedingten Eigenschaften gehen am deutlichsten aus nachfolgender Tabelle hervor.

Verhältnis der Atomzahlen $\text{CH}_2\text{Cl} : \text{Si}$	Einges. Menge chloriertes Siloxanöl	Ausbeute an polymerisiert. Produkt	Eigenschaften der Polym.-Produkte und Art der Polymerisation	Ver- such
1 : 1	11 g	7 g, ca 80 %	a) gummiartig	41
1 : 1	10 g		b) harzartig	47
1 : 2	15 g	9.5g, ca 70 %	a) gummiartig	42
1 : 4	15 g	8 g, ca 60 %	a) gummiartig	43
1 : 6	15 g	12 g, ca 80 %	c) gummiartig	45
1 : 8	15 g	13 g, ca 85 %	c) polymerisierb. Öl, ätherlöslich	44
1 : 13	15 g	12 g, ca 80 %	c) Öl	46
20 % Si-O-Si- Triverzweigungen 80 % $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ Verzweigungen	10 g	8 g, ca 90 %	b) bei 120° auspoly- merisiert → Harz	48

Dabei ist sehr schön zu sehen, dass sich die Vulkanisation gegenüber der Kettenverknüpfung durch Si-O-Si-Triverzweigungen wie eine innere Weichmachung auswirkt, wie sie in der Silikonchemie manchmal durch Einbau von Phenylgruppen zu erreichen versucht wird ³⁰.

Gewöhnliche Silikone:

bis 30 %	Triverzwg.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	70 %	Diverzwg.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	flüssig
50 %	"		50 %	"		gummiartig
90 %	"		10 %	"		harzartig
100 %	"		0 %	"		gelartig

Vulkanisierte Silikone:

bis 10 %	Triverzwg.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \end{array}$	90 %	Diverzwg.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	flüssig
100 %	"		0 %	"		gummiartig
70 %	"		30 %	"	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	harzartig

C) Beschreibung der Versuche

Versuch 1

Zweck: Chlorierung von Trimethylchlorsilan mit elementarem Chlor.

Durchführung: Der Versuch wird in Anlehnung an die Vorschrift von F. RUNGE und W. ZIMMERMANN ⁶ in der Apparatur der Abb. 1 durchgeführt.

Im Reaktionskolben werden 640 ml (= 5 Mol) destilliertes Trimethylchlorsilan (Sdp. 57,3°) vorgelegt und unter Rühren und Belichten mit einer 500 W-Lampe trockenes Chlor eingeleitet. Die Wärme der Lampe wird durch einen Ventilator abgeführt, so dass die Reaktion bei Zimmertemperatur vonstatten gehen kann. Trotzdem ist es nötig, den oberen Rückflusskühler mit Trockeneis zu kühlen, da sonst das bei der Reaktion frei werdende Chlorwasserstoffgas zuviel Trimethylchlorsilan mitreißen würde. Die Reaktion ist beendet, wenn im Standzylinder, in dem eine bestimmte Menge Wasser vorgelegt ist, sich gerade 5 Mol Salzsäure (Gl. (1)) gelöst haben (nach ca 10-15 Stunden). Das kann an der Volumenzunahme festgestellt werden: 500 ml H₂O vorgelegt - + 180 g HCl (= 5 Mol) = 680 g, darin 180 g HCl. Die Salzsäure ist also 26,47proz. ($\rho = 1,1345$). 680 g einer Salzsäure der Dichte 1,1345 nehmen das Volumen von 658 ml ein, d. h. Volumenzunahme 158 ml.

Das Reaktionsgemisch wird nun über eine Kolonne (Durchmesser 4 cm, Länge 60 cm, gefüllt mit Raschigringen, Durchmesser 1 cm) destilliert. Hierbei erhält man

135 g (= 20 %) unumgesetztes Trimethylchlorsilan Sdp. 57,3°

230 g (= 43 %) Chlormethyl-dimethylchlorsilan Sdp. 115°

80 g (= 15 %) Dichlormethyldimethylchlorsilan Sdp. 149°

30 g (= 5 %) Bis-chloromethyl-methylchlorsilan Sdp. 171°

Der Rest (17 %) setzt sich aus Zwischenfraktionen (Gemischen) und ca 5 % höher-chlorierten und bei der Destillation verkohlten, chlorierten Chlorsilanen zusammen.

Versuch 2

Zweck: Chlorierung von Trimethylchlorsilan mit Sulfurylchlorid

Durchführung: Der Versuch wird nach I. I. Mc BRIDE und H. C. BEACHELL ⁴ durchgeführt.

Zu 265 ml (= 2.5 Mol) Trimethylchlorsilan, die sich in einem Dreihalskolben zusammen mit 2 g Benzoylperoxyd und 350 ml Chlorbenzol befinden, werden unter Rühren und Rückflussskochen 155 ml (= 2.5 Mol) Sulfurylchlorid im Verlaufe von 14 Stdn. (solange bis die Gasentwicklung aufgehört hat) getropft. Dabei ist auch wieder der obere Rückflusskühler wie bei Versuch 1 mit einem Trockeneismantel umgeben. Nach weiteren 2 Stdn. ist die Reaktion beendet und das Gemisch wird einer fraktionierten Destillation durch die Kolonne, die in Versuch 1 beschrieben ist, unterworfen.

Neben 120 g unumgesetztem Trimethylchlorsilan erhält man 61 g Chloromethyl-dimethylchlorsilan, was einer Ausbeute von 27 % entspricht. Daneben entstehen neben Dichlormethyl-dimethylchlorsilan (ca 10 %) auch noch höher chlorierte Chlorsilane, die sich bei der Destillation zersetzen. Es ist auch nicht ganz einfach, die 2 Hauptprodukte vom Chlorbenzol, dessen Siedepunkt gerade dazwischen liegt, quantitativ zu trennen.

Wiederholungen dieser Art der Chlorierung brachte auch keine besseren Ausbeuten, so dass festgestellt werden kann, dass für die Chlorierung von Methylchlorsilanen die erste Methode besser geeignet ist.

Versuch 3

Zweck: Hydrolyse von $\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\text{Cl}$

Durchführung: 142 g (= 1 Mol) Chloromethyl-dimethylchlorsilan werden unter Rühren langsam in ca. 500 ml Wasser gegossen. Nachdem man 5 Min. gut durchgeschüttelt hat, versetzt man das Gemenge 3mal mit 100 ml Äther und trennt die ätherischen Schichten ab. Nach 2stündigem Trocknen mit CaCl_2 wird der Äther abdestilliert und dann das Öl destilliert. Sdp. 204° , $n_D^{20} = 1.4382$, Ausb. 98 g = 85 % d. Th.

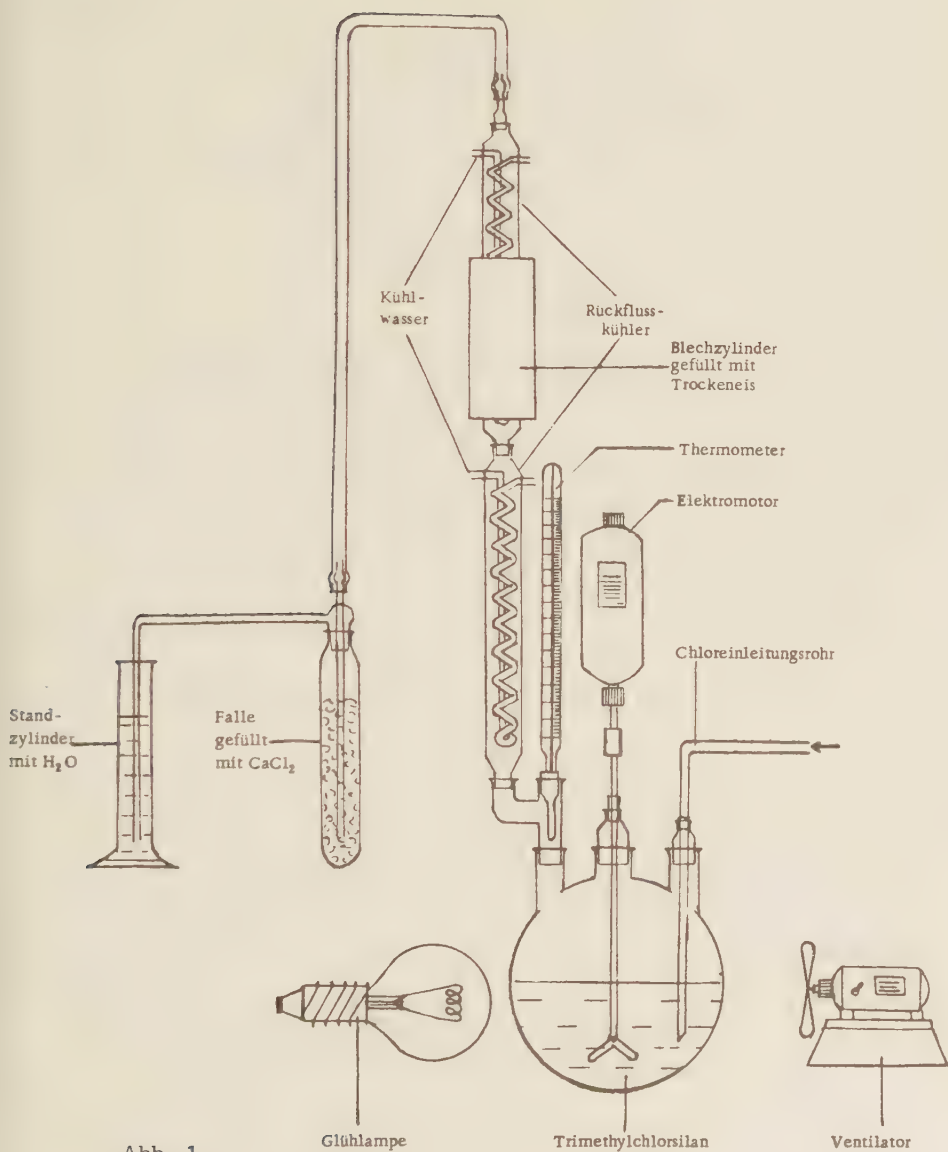
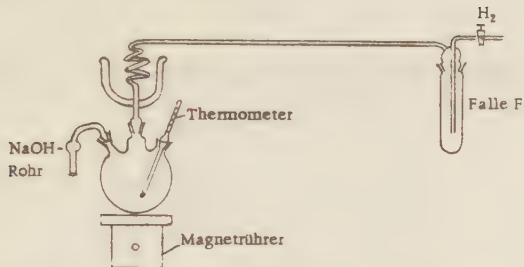


Abb. 1

Versuch 4

Zweck: Ammonolyse von $\text{ClCH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}\text{-Cl}$

Durchführung:

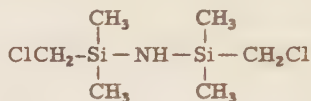


In dem Dreihalskolben wurden 200 g $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{Cl})\text{SiCl}$ in 300 ml absolutem Äther gelöst und der Kolben mit einem Tri/CO₂-Bad auf -78° gekühlt. Die zur Umsetzung nach Gl. 5 benötigte Menge Ammoniak (44 ml = 36 g, da $\rho = 0,817$ bei -78°) wurde vorher in die Falle F einkondensiert. Nun wird bei geschlossenem H₂ die Falle mit dem Fön erwärmt. Der verdampfende Ammoniak kondensiert in der ebenfalls mit Tri/CO₂ gekühlten Kühlschlange und tropft zur Reaktionslösung. Von dieser wird das Kühlbad entfernt und mit dem Magnetprüher kräftig gerührt. (Steigt die Temperatur dieser Lösung auf über -45° , so muss zwischendurch wieder gekühlt werden.) Ist aller Ammoniak zugetropft, lässt man das Reaktionsgemisch langsam auf Zimmertemperatur erwärmen und lässt es noch 3-5 Stdn. stehen.

Dann wird das gebildete Ammonchlorid (75 g = theor. Menge) abfiltriert, der Äther abgezogen und der Rückstand destilliert. Dabei geht zuerst zwischen 45 und $90^\circ/5$ Torr ein milchig trüber Vorlauf über - dann bei $90-95^\circ$ ein klares, farbloses Öl, das sich aber nach einigem Stehen wieder trübt und daher noch 3mal destilliert wird - bis es klar bleibt. Der Rückstand der 1. Destillation ist eine braune Schmiere, die sich beim Abkühlen verfestigt und beim Erwärmen wieder weich wird.

Ausbeute an analysenreinem Öl: 61 g = 38 % d. Th.
polymeren Prod.: 30 g = ca. 20 %

Analyse: Monomeres, chloriertes Silazan:



Gehalt an	gefunden	berechnet
C	30.80 %	31.4 %
H	7.00 %	7.4 %
N	6.11 %	6.2 %

Die Chlor- und Siliciumanalyse wurde nach dem Aufschluss mit Natriumperoxyd in der Wurzschmittbombe nach VOLHARD bzw. durch Abrauchen mit HCl durchgeführt:

Einwaage für Cl 141.5 mg

Verbrauch 0.1n AgNO₃ 12.5 ml = 44.3 mg Cl = 31.2 % (Th. 30.6 %)

Einwaage für SiO₂ 196.6 mg

96.4 mg SiO₂ = 45.2 mg Si = 23.5 % (Th. 24.4 %)

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in 25 ml (= 21.97 g) Benzol bestimmt.

Einwaage 213.1 mg

$\Delta t = 0.219^\circ\text{C}$

$$M = \frac{5.12 \cdot 1000 \cdot 0.2131}{21.97 \cdot 0.219} = 227 \text{ (Th. 230.3)}$$

ρ -Bestimmung im Pyknometer: = 1.069 $n_D^{25} = 1.4670$

2. Analyse des Polymeren:

Gehalt an	gefunden	Silazan berechnet
C	36.52 %	31.4 %
H	8.30 %	7.4 %
N	9.76 %	6.2 %

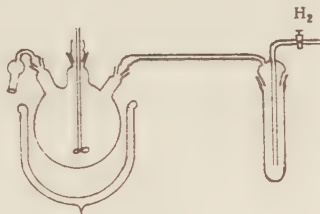
Chlorbestimmung aus 2 verschiedenen Ansätzen:

a) für 186 mg Einwaage	2.7 ml 0.1n AgNO_3	= 5.13 % Cl	Silazan
b) für 238.2 mg Einwaage	11.9 ml	" = 15.40 % Cl	30.6 % Cl

Versuch 5

Zweck: Verbesserung der Ausbeute an monomerem Silazan

Durchführung:



Um zu verhindern, dass durch das Eintropfen von flüssigem Ammoniak (Versuch 4) eine örtlich zu hohe Ammoniakkonzentration, verbunden evtl. mit Erwärmung, entsteht, wird der Versuch folgendermassen abgeändert: Man lässt zu einer Lösung von 142 g Chloromethyl-dimethylchlorsilan in 200 ml Äther, die dauernd mit einem Tri/CO_2 -Bad gekühlt wird, aus einer Falle 32 ml flüssiges Ammoniak (= 25.5 g = äquivalente Menge) unter Rühren mit einem KPG-Rührer im Verlaufe von 1 Stunde überkondensieren.

Das Einleitungsrohr ist dabei über dem Flüssigkeitsspiegel, so dass sich das Gas im Kolben gleichmässig verteilt und gleichmässig von der Lösung absorbiert wird.

Dann wird das Kühlbad entfernt und langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach ca 5stündigem Stehen kann vom Ammonchlorid abfiltriert und wie in Versuch 4 destilliert werden. Es hinterbleibt hierbei kein polymerer Rückstand.

Das monomere 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan entsteht in ca 70proz. Ausbeute (= 80 g) und wird durch seinen Siedepunkt $103-105^\circ/10$ Torr und seinen Brechungsindex $n_D^{25} = 1.4671$ identifiziert.

Versuch 6

Zweck: Darstellung von wasserfreiem Natriumselenid

Durchführung: In den gekühlten (Tri/CO_2) Reaktionskolben (Abb. 2) werden durch die Kühlschlange (Tri/CO_2 -Kühlung) bei geschlossenem H_1 ca 500 ml getrockneter Ammoniak aus einer Bombe einkondensiert. Dann werden nach Entfernen der Kühl-

schlange und Verschiessen der Öffnung 2 4.4 g Natriummetall in kleinen Stücken eingetragen und unter Rühren gelöst. Auf den Hals 1 wird nun die Birne B, in der sich 7.6 g metallisches Selen befinden, gesetzt, H₁ und H₂ geöffnet, das Kühlbad vom Reaktionskolben entfernt und das Selen langsam zur Natriumlösung durch Drehen der Birne hinzugegeben. Das Ende der Reaktion erkennt man an der Entfärbung der blauen Lösung. Jetzt erwärmt man das Reaktionsgemisch vorsichtig mit dem Fön unter Rühren und dampft dadurch den Ammoniak ab. (Eiskrusten am Kolben immer wieder mit Methanol wegwaschen !) Der letzte Rest NH₃ wird bei Zimmertemperatur durch Anlegen eines Ölpumpenvakuums entfernt (2 Stunden !). Wenn das weisse, höchstens rosafarbene Natriumselenid nicht gleich weiterverarbeitet wird, kann es unter trockenem Lampenstickstoff gut aufbewahrt werden. Ausbeute 12 g = 100 % d. Th.

Versuch 7

Zweck: Darstellung von 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan (I)

Durchführung: Man tropft zu einer Lösung von 20 g Kalilauge in 100 ml Alkohol, die mit getrocknetem Schwefelwasserstoff gesättigt ist (ca 3-5 Stdn. Einleiten von H₂S) und sich in einem 250 ml-Zweihalskolben befindet (Rückflusskühler-Tropftrichter), unter Rühren mit einem Magnetrührer 22 ml (= 23 g = 1/10 Mol) 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan³ langsam zu. Dann lässt man am Rückflusskühler solange kochen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht (Prüfen durch Durchleiten von Stickstoff). Nach ca 4 Stdn. ist die Reaktion beendet. Jetzt wird vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und die klare Lösung auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt. Nun gibt man ca 250 ml Wasser hinzu und äthert das sich dabei abscheidende Öl, ca 4mal mit je 50 ml Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das zurückbleibende Öl destilliert man im Wasserstrahlvakuum und rektifiziert es nochmals durch eine kleine Vigoureux-Kolonne. Sdp. 66.5-67.5°. Ausbeute 11 g = 57.5 % d. Th.

(Die Ausbeute könnte wahrscheinlich bei grösseren Ansätzen noch gesteigert werden, da ja hierbei keine prozentuell so hohen Destillationsverluste auftreten würden.)

$n_D^{20} = 1.4722$, $d_4^{20} = 0.985$, Smp. 10-12°, IR-Spektrum Nummer 3

Der Destillationsrückstand wiegt 2 g = ca 10 %.

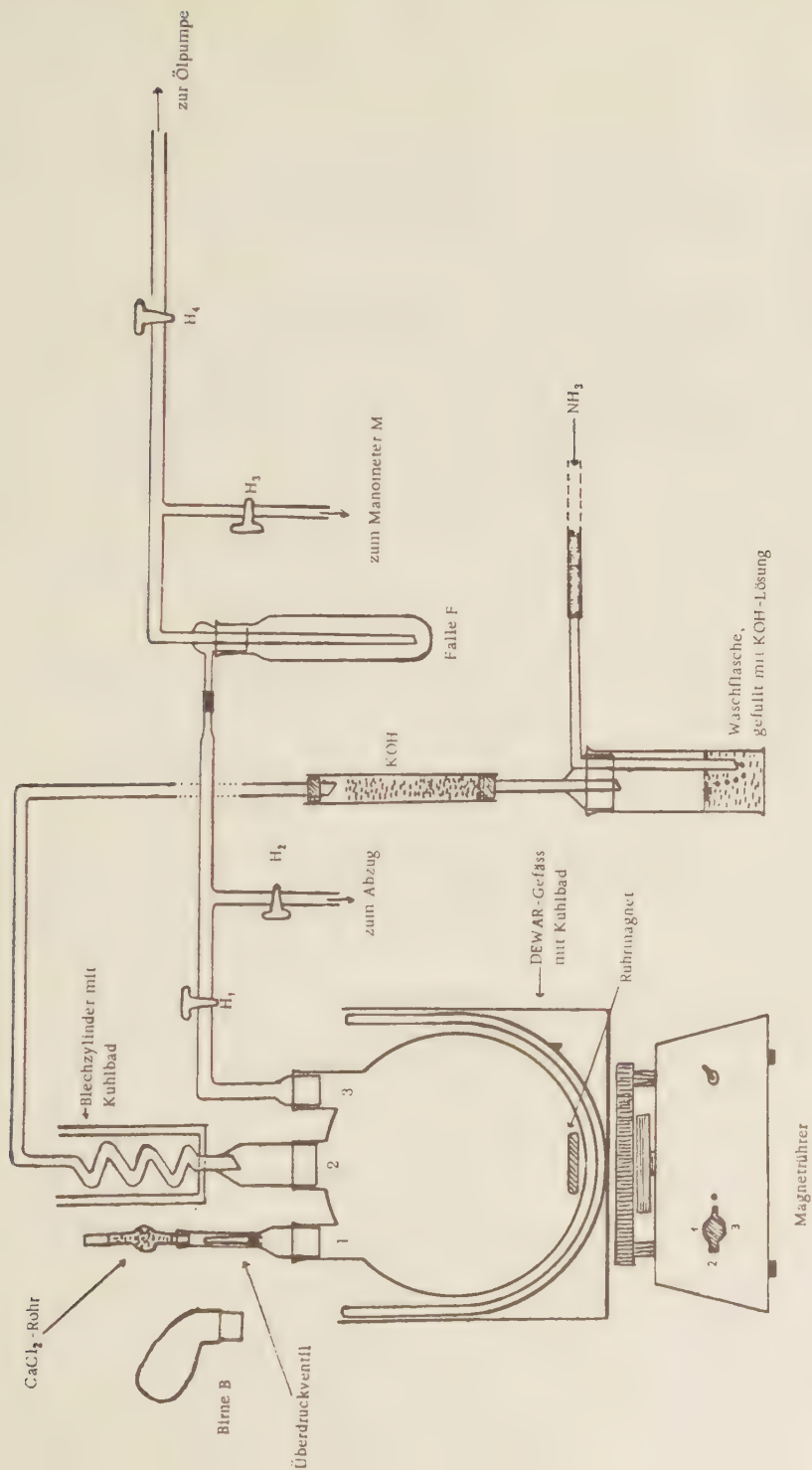


Abb. 2

Versuch 8

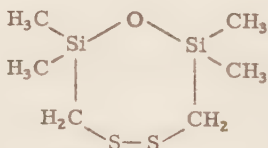
Zweck: Änderung der Reaktionsbedingungen von Versuch 7, um evtl. höhere Ausbeuten an Oligomeren zu erhalten.

Durchführung: Eine Lösung von 24,3 g KOH in 125 ml absolutem Alkohol wird innerhalb von 3 Stunden mit H_2S gesättigt und zu einer unter Rückfluss siedenden Lösung von 25 g 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan in 25 ml absolutem Äthanol innerhalb einer Stunde getropft. Hierbei wird mit einem Magnetrührer gerührt. Man hält die Reaktionslösung noch 2 Stunden am Kochen, lässt abkühlen und filtriert vom abgeschiedenen Kaliumchlorid ab. Dann engt man sie auf ca die Hälfte ein, gibt 150 ml Wasser hinzu und äthert 3mal mit je 50 ml aus.

Weiterverarbeitung wie bei Versuch 7.

Bei der fraktionierten Destillation erhält man folgende Produkte:

1. Sdp. $69.5-70^\circ/14$ Torr 14,7 g = 71 % = Verbindung I, durch Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4723$ identifiziert.
2. Sdp. $59-65^\circ/0.1$ Torr ca 3 g, $n_D^{20} = 1.4793$. Diese Substanz enthält laut Analyse 25,6 % Si und 25,5 % S und hat ein Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol) von 210. Da weiterhin praktisch keine SH-Gruppen und kein Chlor nachgewiesen werden konnten, könnte es sich um folgende Verbindung handeln:



Gehalt an	gefunden	berechnet
S	25,5 %	28,6 %
Si	25,6 %	25,0 %
Molgewicht	210	224

Ihre Entstehung wäre damit zu erklären, dass die alkoholische KSH-Lösung beim Stehen an der Luft sehr oxydationsempfindlich ist und sich darum also sicherlich auch Disulfide in der Lösung befinden. Als Destillationsrückstand verblieb diesmal nur ca 1 g (= 5 %). Er hatte ein Molekulargewicht von 525.

Analysen:

2. Fraktion 59-65°/0.1 Torr

Si und S-Bestimmung: Einwaage Substanz 301 mg
Auswaage SiO_2 165.1 mg $\hat{=}$ 25.6 % Si
BaSO₄ 559.4 mg $\hat{=}$ 25.5 % S

Molekulargewicht kryoskopisch in 26.24 g Benzol

Einwaage 327 mg, $\Delta t = 0.301^\circ$ M = 210

Rückstand: a) chloridfrei

b) Molekulargewicht kryoskopisch in 26.24 g Benzol

Einwaage 1 g, $\Delta t = 0.37^\circ$ M = 525

Versuch 8a

Zweck: Reaktion von 1.3 Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Na₂S

Durchführung: 12 g Kristallwasserhaltiges Natriumsulfid werden in 100 ml Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung lässt man 11 ml (= äquival. Menge)

1.3 Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan tropfen und kocht 2 Stdn. am Rückfluss. Dann filtriert man vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und destilliert.

Nachdem der Alkohol abdestilliert ist, hinterbleibt eine geringe Menge breiiger Rückstand. (Na₂S, NaCl.) Aus diesem Rückstand lässt sich ca ½ g Öl im Vakuum (14 Torr) mit einem Siedepunkt von 68-74° herausdestillieren.

Sein Brechungsindex n_D^{20} beträgt 1.4720; es handelt sich also um die Ringverbindung I, die aber nach dieser Methode in bedeutend geringerer Ausbeute anfällt. (Si-C-Spaltung !)

Versuch 9

Zweck: Reaktion von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit I

Durchführung: 3.8 g der Substanz I werden mit 2.3 g dichloriertem Siloxan in einem Kolben 3 Monate bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der daher gebildete weisse, feste Kuchen wird in Äther aufgeschlämmt und nach dem Absaugen mit Äther gut gewaschen. Die trockene Substanz hat einen Schmelzpunkt von 158-161°. Struktur und Zusammensetzung der Analysenergebnisse siehe Seite 13
Ausbeute 5 g = 82 % d. Th.

Chloridbestimmung der in Wasser gelösten Substanz mit 0.1n AgNO₃:

Einwaage 211.6 mg

Verbrauch 0.1n AgNO₃ 6.8 ml $\hat{=}$ 11.4 % Cl (theor. 11.6 %)

Der Versuch, Si und S wie üblich nach WURZSCHMITT zu bestimmen, schlug fehl, da die Substanz sofort mit Na_2O_2 und Na_2CO_3 unter Verpuffen reagierte.

C-H-Best. (mikroanal. d. Verbrennung) C: 33.00 % (Theor. 35.1 %)

H: 7.83 % (Theor. 7.81 %)

Versuch 10

Zweck: Reaktion von I mit Methyljodid

Durchführung: 1.9 g der Substanz I werden in 10 ml Methyljodid gelöst. Nach einigen Minuten beginnt sich ein Niederschlag abzuscheiden. Nach ca 4 Stunden hat sich das Reaktionsgemisch in einen festen Brei verwandelt. Es wird in ca 50 ml trockenem Äther aufgenommen und vom Äther und überschüssigem Methyljodid durch Absaugen befreit. Der Niederschlag wird auf der Nutsche mit Äther gut durchgewaschen und dann in einem kleinen Kölbchen am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3 g = 88 % d. Th. Smp. 153-155°

Die Titration der in Wasser gelösten Substanz mit 0.1n AgNO_3 -Lösung ergab einen Gehalt an löslichem Jodid von 37.5 % (Theor. 38.0 %):

Einwaage Substanz: 222.4 mg

Verbrauch 0.1n AgNO_3 6.6 ml $\hat{=}$ 37.5 % J^- .

Die mikroanalytische CH-Bestimmung durch Verbrennung lieferte folgende

Werte: C = 25.54 % (Theor. 25.24 %)

H = 5.88 % (Theor. 5.70 %)

Versuch 11

Zweck: Darstellung von Monoperphthalsäure ⁴⁵

Durchführung: In einem 1 Ltr.-Rundkolben mit Rührer, der mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt ist, befinden sich 275 g (250 ml = 1 Mol) 15proz. NaOH von -15°. Dazu gibt man auf einmal 115 g (= 205 ml = 1 Mol) 30proz. Wasserstoffperoxyd, das ebenfalls auf -10° gekühlt ist. Wenn die Temperatur wieder auf -10° gefallen ist, werden 75 g (= 0.5 Mol) feinst gepulvertes Phthalsäureanhydrid so schnell als möglich unter heftigem Rühren dazugegeben. Sobald alles Anhydrid gelöst ist, gibt man 250 ml (= 0.5 Mol) 20proz. Schwefelsäure, die auf -10° vorgekühlt ist, dazu (von der schnellen Zugabe hängt die Ausbeute entscheidend ab). Die saure Lösung wird ohne Unterdruck durch Glaswolle in einen 2 Ltr.-Scheidetrichter filtriert und einmal mit 500 ml und zweimal mit 250 ml Äther extrahiert.

Die Ätherauszüge werden 3mal mit 150 ml 40proz. Ammoniumsulfatlösung geschüttelt und 24 Std. über 50 g Natriumsulfat im Eisschrank getrocknet. Die ätherische Lösung kann dann direkt zu Oxydationsreaktionen verwendet werden.

Gehalts- und Ausbeutebestimmung:

4 ml der Lösung werden mit 10 g KJ und 50 ml Wasser versetzt; nach 10 Minuten titriert man das ausgeschiedene Jod mit $n/10$ Thiosulfatlösung; Verbrauch 30.8 ml $\hat{=}$ 286 mg Persäure in 4 ml, d.h. in 1150 ml (= Gesamtvolumen der Lösung) 82.5 g $\hat{=}$ 89 % der theor. Ausbeute (Lit. = 65-70 %).

Versuch 12

Zweck: Oxydation von I.

Durchführung: Eine Lösung von 3.72 g (= $2/10$ Mol) Monoperphthalsäure (dargestellt nach Versuch 11) in 52 ml Äther wird auf -20° gekühlt und unter Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 10 Min. tropfenweise mit 1.92 g (= $1/10$ Mol) 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2,6-disila-cyclohexan (I) versetzt, wobei die Temperatur auf -10° ansteigt. Eine langsam einsetzende Trübung der zunächst klaren Lösung zeigt das Einsetzen der Reaktion an. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hat, filtriert man von der ausgeschiedenen Phthalsäure (2.4 g, Zersp. $202-204^{\circ}$, Theor. $206-208^{\circ}$) ab und verjagt den Äther. Es verbleiben 2.2 g einer amorphen, weissen Substanz. Diese wird 5-6mal mit je 20 ml Petroläther ausgekocht. Aus den heiss filtrierten und vereinigten Extrakten fallen beim Einengen farblose Nadeln aus. Ausbeute 1.9 g = 85 % d. Th. Smp. $113-115^{\circ}$, nach nochmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 1.6 g = 72 % d. Th. Smp. $115-116^{\circ}$.

Das Molekulargewicht wird kryoskopisch in 25 ml Benzol bei einem Δt von 0.22° und einer Einwaage von 202 mg zu 182 (Theorie 224) bestimmt. Die Analysenwerte und das IR-Spektrum (Nummer 8) lassen keine Zweifel an der Struktur des gefundenen Sulfons zu.

Analysen:

Si- und S-Bestimmung: Einwaage	211,3 mg
Auswaage SiO_2	116.8 mg $\hat{=}$ 25.8 % (Theor. 25.0 %)
BaSO_4	206.6 mg $\hat{=}$ 13.4 % (Theor. 14.3 %)
C-H-Best. (mikroanalyt. d. Verbrennung): C	32.41 % (Theor. = 32.2 %)
H	7.24 % (Theor. = 7.11 %)

Versuch 13

Zweck: Äquilibration von I.

Durchführung: 10 ml der Substanz I werden mit 1 ml konz. H_2SO_4 10 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Dann giesst man das Reaktionsgemisch in 50 ml Wasser und schüttelt 2mal mit 30 ml Äther aus. Nach dem Trocknen des Ätherauszugs mit CaCl_2 wird der Äther abgezogen und der ölige Rückstand destilliert.

I. Fraktion $65-70^\circ/12$ Torr 2 g = 20 % Ausgangssubstanz.

8 g Rückstand (farbloses, visköses Öl) bei $250^\circ/3$ Torr nicht destillierbar.

Si- und S-Analyse: Einwaage 277 mg Substanz

Auswaage SiO_2 178,6 mg = 30,5 % Si (theor. 29,2 %)

BaSO_4 222 mg = 14,9 % S " 11,7 %

Molekulargewicht in 30 ml Benzol bei einer Einwaage von 413 mg und einem Δt von $0,086^\circ = 930 = 4,86$ monom. Einheiten.

Versuch 14

Zweck: Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumselenid.

Durchführung: 6 g Natriumselenid (dargestellt nach Versuch 6) werden unter Stickstoff in 90 ml Alkohol gelöst. In diese Lösung tropft man unter Rühren mit einem Magnetrührer und unter langsamem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff 9,5 ml 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan in 30 ml Alkohol. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei etwas. Die Reaktion wird nun durch Kochen am Rückfluss (3 Stdn.) zu Ende geführt. Nach dem Abkühlen saugt man vom ausgeschiedenen Kochsalz, das durch etwas rotes Selen verunreinigt ist, ab.

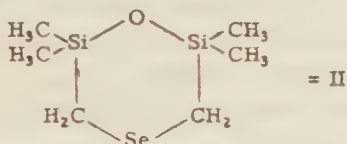
Die Lösung wird nun durch Destillation von Alkohol befreit. Dabei kann man feststellen, dass der Alkohol stark nach einer mitdestillierten Selenverbindung riecht. Der verbleibende, ölige Rückstand (ca. 3 g) wird bei 193° destilliert. Dabei gehen 1,5 g schwach gelbliches Öl über, der Rückstand wird immer dunkler und zersetzt sich bald unter Abscheiden von Selen, das sich mit etwas überschüssigem Natriumselenid und evtl. etwas polymerer Selenverbindung zu einem festen, undestillierbaren Brei verbindet.

Der abdestillierte Alkohol kann mit Wasser versetzt werden. Dabei scheiden sich Öltröpfchen ab, die mit Äther aufgenommen werden und nach dem Trocknen des Ätherauszugs und Abziehen des Äthers als Öl mit einem Siedepunkt von 193° destilliert werden können (1,5 g). Die beiden vereinigten Destillate werden nochmals

rektifiziert:

Ausbeute 2.7 g Sdp. 193° Smp. $21-23^{\circ}$ $n_D^{20} = 1.490$

Die Substanz ist chloridfrei. Die Analysen stimmen recht gut mit den für die Substanz geforderten Werten überein.



Se: Einwaage der Substanz 168.5 mg

Auswaage Se 53.7 mg $\hat{=}$ 31.9 % Se (Theor. = 33.1 %)

Si: Einwaage der Substanz 168.5 mg

Auswaage SiO_2 87.9 mg $\hat{=}$ 24.3 % Si (Theor. = 23.1 %)

C-H-Best. (mikroanalyt. d. Verbrennung) 30.56 % C (Theor. = 30.12 %)

6.56 % H (Theor. = 6.7 %)

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in 30 ml Benzol ergibt bei einer Einwaage von 162 mg Substanz und einem Δt von 0.1365° ein Molekulargewicht von ca. 230 (Theorie 239.2).

Versuch 15

Zweck: Verbesserung der Ausbeute des in Versuch 14 dargestellten Produkts II.

Durchführung: 12 g Natriumselenid und 22 g 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyl-disiloxan werden wie in Versuch 14 zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch, das ausreagiert hat, wird nun nach dem Filtrieren in die ca. 3fache Menge kaltes Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt (3mal). Die vereinigten Ätherauszüge werden getrocknet und nach dem Abziehen des Äthers wird der ölige Rückstand im Vakuum (12 Torr) destilliert.

Die Hauptfraktion ($75-80^{\circ}$) stellt eine gelbliche, ölige Flüssigkeit dar. Ausbeute 9.5 g = 40 % d. Th.

Die Substanz wird nochmals rektifiziert; Sdp. $81-83^{\circ}/12$ Torr. Durch Vergleich des Schmelzpunktes ($21-23^{\circ}$) und des Brechungsindex wird festgestellt, dass es sich um dieselbe Substanz wie in Versuch 14 (II) handelt, die aber auf diesem Weg der Aufarbeitung in bedeutend besseren Ausbeuten anfällt.

Versuch 16

Zweck: Umsetzung von II mit Methyljodid nach Gleichung (20).

Durchführung: 1.65 g II werden mit 9 g frisch destilliertem Methyljodid versetzt und kurz geschüttelt. Es bildet sich fast augenblicklich eine gallertige Masse, die sich bei zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur verfestigt. Sie wird in Äther aufgeschlämmt und filtriert. Auf der Nutsche wird sie gut mit Äther gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute 2.5 g eines schwach gelben, leichten Pulvers, das einen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt von 125° aufweist.

Das ionogen gebundene Jod kann mit n/10 Silbernitratlösung (wässrig) titriert werden.

Analyse:

Einwaage der Substanz 432.4 mg

Verbr. n/10 AgNO_3 11.6 ml $\hat{=}$ 34.0 % J^-

Se u. Si-Bestimmung:

Einwaage der Substanz 249.1 mg

Auswaage Se 53.1 mg $\hat{=}$ 21.3 % Se

SiO_2 65.5 mg $\hat{=}$ 13.4 % Si

C-H-Best. (mikroanalyt. d. Verbrennung) C = 21.76 % H = 4.86 %

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit dem Selen-Siloxanring II.

Durchführung: In einem kleinen Reagenzglas werden 2 g der Substanz II mit 1 g 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan gut vermischt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Nach 4 Monaten konnte erst eine geringe Kristallisation festgestellt werden.

Versuch 18

Zweck: Oxydation des Selen-Siloxanrings II mit Monoperphthalsäure zum Selenoxyd.

Durchführung: Zu einer Lösung von 1.2 g II lässt man bei Zimmertemperatur unter Rühren mit einem Magnetrührer eine Lösung von ca. 0.8 g Monoperphthalsäure in 15 ml Äther (Darstellung und Gehaltsbestimmung siehe Versuch 11) zutropfen. Bald fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach 12stündigem Stehen abfiltriert wird und

als Phthalsäure (Smp. 208°) identifiziert werden kann. Das ätherische Filtrat wird vom Äther an der Wasserstrahlpumpe befreit, der ölige, trübe Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und die nochmals ausfallende Phthalsäure abfiltriert. Das Chloroform wird abgedampft und der viskose, ölige Rückstand, der weder destilliert noch zur Kristallisation gebracht werden kann, wird analysiert: Se u. Si-Bestimmung:

Einwaage der Substanz 391.4 mg

Auswaage Se 70.4 mg $\hat{=}$ 18 %

SiO₂ 331.8 mg $\hat{=}$ 39.2 %

Gehalt an	gefunden	Theorie
Si	39,2 %	22 %
Se	18 %	31 %
C	36,51 %	28,3 %
H	5,29 %	6,3 %

Versuch 19

Zweck: Wiederholung von Versuch 18 bei 0° (Eiswasserkühlung).

Durchführung: Wie Versuch 18 mit 1.2 g Se-Siloxanring und 16,3 ml Monoperphthalsäurelösung.

Ergebnis: Der Versuch führte zu dem gleichen braun-gelben, hochviskosen Öl, das auch im Versuch 18 erhalten wurde.

Versuch 20

Zweck: Weiteroxydation des aus Versuch 18 und 19 erhaltenen Öls.

Durchführung: 0.918 g des Öls werden mit 0.573 g Monoperphthalsäure in 10,6 ml Äther langsam versetzt. Bald scheidet sich ein weisser, sich zusammenballender Körper aus, der mit roten Selenpartikelchen durchsetzt ist. Wegen der Inhomogenität des Niederschlags, die wie man sieht, von einer Zersetzung herrührt, wird die Reaktion nicht mehr weiter untersucht.

Versuch 21

Zweck: Umsetzung 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Schwefelwasserstoff in Benzol nach Gleichung 24 und 25.

Durchführung: 11.5 g 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan werden in 10 ml Benzol unter Zusatz von 15 g über Ätzkali getrocknetem und destillierten Triäthylamin in einem 50-ml-Zweihalskolben gelöst. Auf diesen Kolben ist ein Rückflusskühler aufgesetzt und in den zweiten Hals ragt ein Gaseinleitungsrohr. Es wird nun unter magnetischem Rühren und Rückflussskochen getrockneter Schwefelwasserstoff langsam eingeleitet. Nach einigen Stunden trübt sich die Lösung und nach 2 Tagen können 7 g Triäthylaminhydrochlorid abfiltriert werden. Bei weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff scheidet sich immer wieder weisser Niederschlag ab; die Menge, die sich in derselben Zeit abscheidet, wird jedoch immer geringer. Nach 10 Tagen haben sich erst wieder 7 g abgeschieden. Es wird nun abfiltriert und das Reaktionsgemisch destilliert.

Bis 80° geht als erste Fraktion Benzol und Triäthylamin, das nicht reagiert hat, über.

Bei 104-107°/12 Torr geht ein Produkt über, das sich schon teilweise im Kühler zu einem weissen Kristallbrei verfestigt (ca. 1 g). Es wird nochmals destilliert und dann analysiert:

Chloridbestimmung: Einwaage 201.2 mg

$$n/10 \text{ AgNO}_3\text{-Verbrauch } 3.6 \text{ ml} \hat{=} 6.2 \% \text{ Cl}$$

Da die Ausbeute zu gering ist, um weitere Reinigungsversuche (etwa durch fraktionierte Destillation) durchzuführen, wird im Versuch 22 ein etwas anderer Weg zur Umsetzung beschritten.

Versuch 22

Zweck: Verbesserung der Ausbeute an der hypothetischen Substanz III durch Reaktion nach Gleichung 24, 25 bzw. 26 unter Druck im Bombenrohr.

Durchführung: In ein Bombenrohr (Durchm. ca. 2.5 cm, Länge ca. 30 cm) aus Jenaer Glas werden durch Kühlen in einem Tri/CO₂-Bad 7 g, durch Calciumchlorid getrockneter Schwefelwasserstoff einkondensiert. Der Schwefelwasserstoff wird nun durch Eintauchen des Bombenrohrs in flüssige Luft verfestigt und vorsichtig vorgekühltes, 22.9 g chloriertes Silazan und 20.4 g Triäthylamin hinzugegeben. Das Bombenrohr wird verschmolzen und in einem Stahlschutzmantel bei Zimmertemperatur

stehengelassen. Dann wird das Rohr vorsichtig hinter einer Plexiglasschutzscheibe aus dem Stahlmantel genommen und zuerst in Tri/CO_2 , dann in flüssiger Luft gekühlt. Es wird dann geöffnet und ca 2 Stunden mit einem Bunsenventil verschlossen stehengelassen. Der weisse, breiige Inhalt wird nun mit ca 100 ml trockenem Äther herausgespült. Man filtriert die Ätheraufschlammung ab und wäscht den weissen Rückstand (Triäthylaminhydrochlorid) gut mit Äther auf der Nutsche aus. Der getrocknete Rückstand wiegt 21 g (Theorie 27.4 g).

Das ätherische Filtrat wird nun destilliert. Nachdem der Äther abdestilliert ist, bleibt ein gelbes Öl zurück, das bis zu einer Badtemperatur von 170° nicht destilliert werden kann. Beim Abkühlen scheiden sich aber weisse Kristalle aus, und das ganze Öl erstarrt. Eine Prüfung auf Chlorid nach Aufschliessen der Substanz mit Natriumperoxyd und Titrieren mit 0.1n AgNO_3 -Lösung zeigt, dass die Substanz noch ca 6 % Chlorid enthält; wahrscheinlich ist sie also mit Ausgangsmaterial verunreinigt.

Durch Lösen in wenig kochendem Petroläther und Abkühlen kann die Substanz gut umkristallisiert werden. Man erhält dabei weisse Blättchen, die am Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

Durch Einengen der Mutterlauge kann man noch eine 2. Fraktion gewinnen. Dampft man von der Restkristallisation den Petroläther ganz ab, so hinterbleibt in geringer Menge (10 %) ein gelb-braunes, viskoses Öl, das nicht destilliert werden kann.

Die weissen, fettigen Blättchen werden am Ölpumpenvakuum getrocknet und haben dann einen Schmelzpunkt von $81-83^\circ\text{C}$.

Ausbeute 13 g $\hat{=}$ 65 % d. Th.

Analyse:

1. chloridfrei

2. Si- und S-Analyse: Einwaage: 161.5 mg Substanz

Auswaage: 95.7 mg SiO_2 $\hat{=}$ 27.6 % Si

360.7 mg BaSO_4 $\hat{=}$ 30.8 % S

3. CH-Analyse (mikroanalyt. d. Verbrennung) C: 35.11 % H: 7.73 %

4. Molekulargewichtsbestimmung in 21.97 g Benzol ergibt bei einer

Einwaage von 79.6 mg und einem Δt von 0.097°C den Wert 186.

Die Analyse des viskosen Öls nach dem Aufschluss nach Wurzschnitt zeigt, dass das Öl noch etwas chloridhaltig ist.

Einwaage: 184,6 mg Substanz

Verbr. 1,5 ml 0,1n $\text{AgNO}_3 \hat{=} 2,86\% \text{ Cl}$

Si und S-Best.:

Einwaage: 225,7 mg

Auswaage: SiO_2 183,7 mg $\hat{=} 37,6\% \text{ Si}$

BaSO_4 419,4 mg $\hat{=} 13,5\% \text{ S}$

durch Verbrennungsanalyse: 35,5% C 7,8% H

Molekulargewichtsbestimmung

Einwaage: 275,5 mg $\Delta t = 0,116^\circ\text{C}$; 21,97 g Benzol; $M = 550$

Es scheint sich also um ein polymeres, schwefelhaltiges Zersetzungsprodukt zu handeln, das eventuell endständige Chloratome aufweist.

Versuch 23

Zweck: Bestimmung der quantitativen Reduktionswirkung

Durchführung: 113,4 mg der Substanz werden in 30 ml Äther gelöst und mit 0,1n Jodlösung bis zur bleibenden Braunfärbung der ätherischen Schicht titriert;

Verbr. an 0,1n Jodlösung 10,15 ml $\hat{=} 16,2 \text{ mg } \text{S}^{\cdot-} \rightarrow \text{S}^0 = 14,4\% \text{ oxidierb. S}$

Versuch 24

Zweck: Abfangen des bei der Hydrolyse eventuell entstehenden Schwefelwasserstoffs durch Silbernitratlösung

Durchführung: Eine Lösung von ca 200 mg der Substanz III (bzw. IV) in 10 ml Aceton wird gerade mit soviel Wasser versetzt, dass sich kein Öl abscheidet; d.h. die Lösung homogen bleibt. Sie wird mit 2 Tropfen Salpetersäure angesäuert. Man kocht ca 5 Min. und versetzt dann die Lösung mit wässriger Silbernitratlösung. Dabei bildet sich aber kein schwarzes Silbersulfid, sondern es fällt ein gelber flockiger Niederschlag aus. Dieser wird abgenutscht und mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexikator bleibt ein gelbes Pulver zurück; dieses färbt sich nach 8tägigem Stehen am Licht dunkel.

Die Substanz kann mit konzentrierter Salpetersäure aufgeschlossen werden und der Silbergehalt mit 0,1n Ammoniumrhodanid-Lösung bestimmt werden.

Einwaage: 99.4 mg Substanz

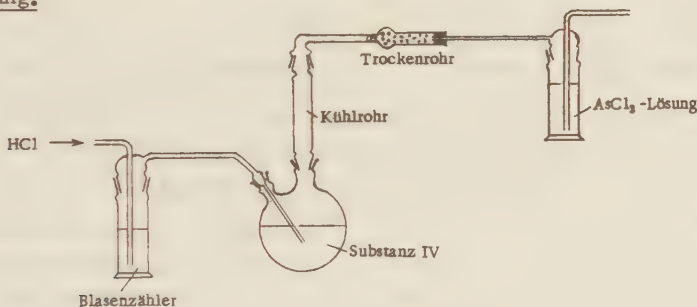
Verbr. 4.46 ml 0.1n NH_4SCN -Lösung $\hat{=}$ 48.4% Ag.

Ein Schmelzpunkt des Salzes konnte nicht charakterisiert werden. Bei 120° Rotfärbung, bei 160 – 180° Schwarzfärbung.

Versuch 25

Zweck: Reaktion der Substanz III (bzw. IV) mit gasförmigem Chlorwasserstoff.

Durchführung:



Ca 2 g der Substanz IV werden in das Reaktionsgefäß gebracht. Dann leitet man aus einer Bombe über einen Blasenzähler langsam Chlorwasserstoff ein (1 Blase/3 sec.); dabei verflüssigen sich die weissen Kristalle unter Erwärmen. Trotz 4stündigem Durchleiten von Chlorwasserstoff kann aber in der Falle, die mit Arsenchloridlösung beschickt ist und mit dem Reaktionsgefäß über ein Trockenrohr in Verbindung steht, keine Spur von sich ausscheidendem Arsensulfid festgestellt werden.

Die im Reaktionskolben sich befindende Flüssigkeit wird nun durch Durchleiten von trockenem Stickstoff von gelöstem Chlorwasserstoff befreit und dann der Destillation unterworfen.

Man erhält dabei 2 g einer bei 130° siedenden farblosen Flüssigkeit, die an feuchter Luft stark raucht. (Vgl. Gleichung 31 !).

Die Chloranalyse wird nach dem Aufschluss in der Wurzschmittbombe durchgeführt, da bei der Titration mit Silbernitrat nach direkter Hydrolyse neben AgCl auch wieder das gelbe Mercaptid ausfällt.

Einwaage der Substanz: 120.3 mg

Auswaage SiO_2 47.7 mg $\hat{=}$ 18.5 % Si

Einwaage der Substanz: 107.2 mg

Verbr. 0.1n AgNO_3 Lsg. 7.75 ml $\hat{=}$ 24.6 % Cl

Einwaage der Substanz: 160.0 mg

Verbr. 0.1n Jod-Lösung 12 ml $\hat{=}$ 24 % $\text{S}^{\equiv} \rightarrow \text{S}^-$

CH-Anal. [Mikroanalyt. d. Verbrennung] 26.1 % C 6.46 % H

Versuch 26

Zweck: Reaktion der Substanz III (IV) mit Jodwasserstoff nach V. MURTHY ^{63, 63a}.

Durchführung: In einen evakuierten Kolben wird ein Gramm trockener Jodwasserstoff eindestilliert. Dann lässt man 120 mg der Substanz IV, gelöst in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff, zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde gerührt, und dann der durch die Reaktion (Gleichung 29) entstandene Schwefelwasserstoff und überschüssiger Jodwasserstoff mit trockenem Stickstoff in eine alkalische Cadmiumhydroxydlösung übergetrieben. Dabei fällt in diesem Fall kein gelbes Cadmiumsulfid aus, was besagt, dass der im Molekül gefundene Schwefel nicht durch Jod substituiert werden kann.

Versuch 26a

Zweck: Reaktion von Hexamethyldisilthan mit Jodwasserstoff nach V. MURTHY ^{63, 63a})

Durchführung: Um zu prüfen, ob Si-S-Si -Schwefel mit Jodwasserstoff reagiert, werden 84.4 mg Hexamethyldisilthan mit Jodwasserstoff wie oben zur Reaktion gebracht.

Das dabei ausfallende gelbe Cadmiumsulfid wird mit 0.1n Jodlösung titriert;

Verbrauch 10.80 ml $\hat{=}$ 19.2 % S (Theorie 18 % S)

Versuch 27

Zweck: Hydrolyse des 1.1.4.4-Tetramethyl-2.5-sulfa-1.4-sila-cyclohexan = IV

Durchführung: 3 g der Verbindung IV werden in 25 ml Äthanol gelöst und 10 ml Wasser hinzugegeben. Das sich dabei erwärmende Reaktionsgemisch wird $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und dann die Hälfte des Alkohols abdestilliert. Die Mischung wird mit

Äther und Wasser vermischt, der Ätherauszug mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abgezogen. Es hinterbleiben ca 2 g einer öligen Flüssigkeit, die im Vakuum bei 10 Torr destilliert und rektifiziert werden.

1. Fraktion 1.2 g, Sdp. 62-67°

2. Fraktion 0.7 g, Sdp. 75-100°

Analyse:

Fraktion 1:

Einwaage 151.0 mg

0.1n Jod Verbrauch 12.2 ml $\hat{=}$ 25.8% S

C-H-Best. C: 31.4% H: 8.21%

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage 149.0 mg in 21.97 g Benzol, $\Delta t = 0.238^{\circ}\text{C}$ $M = 145$

Fraktion 2:

Einwaage 103.0 mg

0.1n Jod Verbrauch 9.2 ml $\hat{=}$ 27.9%

Molekulargewichtsbestimmung:

Einwaage 165 mg in 21.97 g Benzol, $\Delta t = 0.200^{\circ}\text{C}$ $M = 193$

Versuch 28

Zweck: Alkoholyse der Substanz IV nach Gleichung 32.

Durchführung: 5 g der Verbindung IV werden in 20 ml absolutem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückfluss gekocht. Der überschüssige Alkohol wird abdestilliert und der farblose Rückstand destilliert. Das aromatisch riechende Öl siedet bei 151°C und fällt in ca. 80proz. Ausbeute (= 6 g) an.

S-Analyse:

Einwaage: 133.1 mg

0.1n Jod Verbrauch 8.35 ml $\hat{=}$ 20.1% $\text{S}^{--} \rightarrow \text{S}^-$

C-H Analyse (mikroanalyt. d. Verbrennung): 40.1% C 9.34% H

Versuch 29

Zweck: Umsetzung des nach Versuch 28 dargestellten Öls (Verbindung V) mit Dischwefeldichlorid.

Durchführung: 1.2 g der Verbindung V (= Dimethyläthoxysilyl-methylmercaptan) werden in 20 ml trockenem Petroläther gelöst. Dazu lässt man die stöchiometrische Menge (Gleichung 33) Dischwefeldichlorid, nämlich 0.535 g, unter Rühren mit einem Magnetrührer langsam zutropfen. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch und es entweicht durch den mit einem Calciumchloridrohr verschlossenen Rückflusskühler Chlorwasserstoff. Es wird noch solange am Rückfluss gekocht, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann wird der Petroläther abdestilliert. Zurück bleibt in quantitativer Ausbeute ein gelbes, viskoses Öl.

Bei der Destillation bei 2 Torr Druck beginnt es sich aber schon leicht unter Schwefelabscheidung zu zersetzen. Es siedet dabei bei 150-160°C.

Analysen:

Einwaage der Substanz 101.9 mg

Auswaage SiO_2 32.0 mg $\hat{=}$ 14.3 % Si

BaSO_4 240.8 mg $\hat{=}$ 32 % S

CH-Bestimmung (mikroanalyt. d. Verbrennung) 29.3 % C 6.5 % H

Die Substanz ist gegen Jodlösung nicht mehr reduzierend und hat ein Molekulargewicht von 326 (kryoskop. in 21.97 g Benzol, $\Delta t = 0.122^\circ\text{C}$, Einwaage: 171.3 mg).

Versuch 30

Zweck: Erneute Darstellung der Verbindung IV und Prüfung, ob bei der Reaktion nach Gleichung 34 Ammoniumchlorid im Gemisch mit Triäthylaminhydrochlorid entsteht.

Durchführung: Wie im Versuch 22.

Diesmal wird aber der in Äther nicht lösliche Anteil des Reaktionsgemisches aus dem Bombenrohr untersucht. Der weisse Kristallbrei wird auf der Nutsche gut mit Äther gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Nach Gleichung 34 entstehen pro Mol umgesetzter Verbindung (Silazan) 1 Mol Ammoniumchlorid und 1 Mol Triäthylammoniumhydrochlorid, d.h.

229 g Silazan		138 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCl}$	+	53 g NH_4Cl	=	191 g Gemisch
= 1 Mol		= 1 Mol		= 1 Mol		
30 g						25 g Gemisch

Gefunden wurden 25.5 g.

Wird von der im Wasser gelösten Substanz das Chlorid abtitriert, so werden bei einer Einwaage von 270.3 mg Gemisch 27.3 ml 0.1n AgNO_3 Lösung verbraucht; das entspricht einem Chloridgehalt von 35.6 %. Der theoretische Wert der äquimolaren Mischung ist 36.7 %.

Versuch 31

Zweck: Umsetzung von Chloromethyl-dimethylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff im Bombenrohr nach Gleichung 35.

Durchführung: 28.4 g Chloromethyl-dimethylchlorsilan, dargestellt nach Versuch 1, 6.8 g Schwefelwasserstoff und 40.8 g Triäthylamin werden zusammen, wie in Versuch 22 geschildert, zur Reaktion gebracht. Nach 3 Tagen wird das Rohr geöffnet; der Inhalt desselben hat sich bei der Reaktion so verfestigt, dass er mit Äther nicht herausgespült werden kann und nur durch Zerschlagen des Reaktionsgefäßes weiter verarbeitet werden kann. Das Gemenge wird mit Äther extrahiert und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels bleibt ein öliges Rückstand, der der Destillation unterworfen wird (schäumt stark!).

Bei ca 150 Torr Druck und 80-85°C gehen 14 g (50 %) Ausgangssubstanz über.

Analyse:

1. hydrolisierbares Chlor

Einwaage: 444 mg

Verbrauch 0.1n AgNO_3 28 ml $\hat{=}$ 22.4 % Cl (theor. 24.6 %)

2. Gesamtchlor

Einwaage: 220.5 mg

Verbrauch 0.1n AgNO_3 11.3 ml $\hat{=}$ 45.4 % Cl (theor. 49.3 %)

Aus dem viskosen Rückstand scheiden sich beim Abkühlen Kristalle aus, die in heissem Petroläther aufgenommen und umkristallisiert werden.

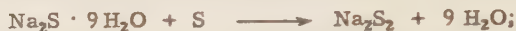
Ausbeute 7 g $\hat{=}$ 30 % d. Th., Smp. 81-83° = Substanz IV

Nach dem vollkommenen Abdestillieren des Petroläthers hinterbleibt noch eine geringe Menge (10 %) viskose Flüssigkeit. Sie enthält noch Chlor und stellt wahrscheinlich ein ähnliches Polymeres, wie es bei Versuch 22 beschrieben wurde, dar.

Versuch 32

Zweck: Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumdisulfid Na_2S_2 .

Durchführung: In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 12 g (= 0.05 Mol) kristallwasserhaltiges Natriumsulfid mit 1.6 g (= 0.05 Mol) Schwefelpulver unter Rühren und Erwärmen mit einem heizbaren Magnetrührer zur Reaktion gebracht.



Sich ausscheidendes Natriumdisulfid wird durch Zugabe von Methanol gelöst. Aus einem auf den Kolben aufgesetzten Tropftrichter lässt man langsam 11.5 ml (= 0.05 mol) 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan, verdünnt mit 20 ml Methanol, zutropfen. Dann wird noch ca 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Zum Reaktionsgemisch gibt man ca 100 ml Wasser, wobei sich ein Öl abscheidet; dieses wird zweimal mit ca. 40 ml Äther ausgeschüttelt und die vereinigten Ätherauszüge mit Calciumchlorid getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl fraktioniert.

1. Fraktion Sdp. $41-44^\circ/3$ Torr; Ausbeute 1 g $\hat{=}$ ca 10 % d. Th.

Die Analyse wird nach dem Aufschluss mit Natriumperoxyd durchgeführt. Das Si wird als SiO_2 durch Abrauchen mit Salzsäure bestimmt; Schwefel als Bariumsulfat im Filtrat des SiO_2 -Niederschlags gefällt und gravimetrisch bestimmt.

Einwaage der Substanz 274.8 mg

Auswaage SiO_2 164.1 mg $\hat{=}$ 27.9 % Si 29.2 % Si (= Theor. I)

BaSO_4 314 mg $\hat{=}$ 15.7 % S 16.7 % S (= Theor. I)

Der Rückstand (6.5 g = 60 % d. Th.) wird am Hochvakuum ergebnislos bis zu einer Badtemperatur von 170° zu destillieren versucht.

Analysen: Einwaage der Substanz 215.2 mg

Auswaage SiO_2 121.1 mg = 26.3 % 25 % Si (= Theorie RS_2)

BaSO_4 441.1 mg = 28.2 % 28.6 % S (= Theorie RS_2)

Eine Chloridbestimmung der mit Natriumperoxyd aufgeschlossenen Substanz verläuft negativ.

Ebenso zeigen die 100 mg Öl, die in 1 ml THF gelöst werden, keinen Verbrauch an 0.1n Jodlösung.

Molekulargewichtsbestimmung in 26.24 g Benzol

Einwaage	194.2 mg	$\Delta t = 0.041^\circ$	$M = 917$
	117.3 mg	$= 0.019^\circ$	$= 1200$
	311.5 mg	$= 0.06^\circ$	$= 1006$
			$\overline{M} = 1041$

Versuch 33

Zweck: Umsetzung des chlorierten Siloxans mit Natriumtrisulfid Na_2S_3

Durchführung: In 12 g in seinem Kristallwasser geschmolzenen $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden 3.2 g Schwefel gelöst und dazu wie in Versuch 32 11.5 ml 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan in 20 ml Methanol getropft. Die weitere Bearbeitung des Gemischs erfolgt wie bei Versuch 32 geschildert.

Destillation:

1. Fraktion Sdp. $40-45^\circ/3$ Torr Ausbeute ca 1 g.

$n_D^{20} = 1.4720$ (n_D^{20} der Substanz I = 1.4722)

Analysen:

Einwaage: 332.8 mg Substanz

Auswaage: SiO_2 197.4 mg $\hat{=}$ 27.8 % Si (Theor. I = 29.2 %)

BaSO_4 359.6 mg $\hat{=}$ 14.9 % S (Theor. I = 16.7 %)

2. Fraktion Sdp. $45-52^\circ/0.1$ Torr ca 1 g

Analysen:

Einwaage 339.2 mg

Auswaage SiO_2 173.3 mg $\hat{=}$ 23.9 % Si (Theor. RS_2 25 %)

BaSO_4 729.4 mg $\hat{=}$ 29.6 % S (Theor. RS_2 28.6 %)

Rückstand: (ca 7 g) bis 200° im Hochvakuum nicht destillierbar.

Analysen:

Einwaage 474.5 mg

Auswaage SiO_2 206.4 mg = 20.4 % Si (Theor. RS_2 21.9 % Si)

BaSO_4 1226 mg = 35.6 % S (" 36.9 % S)

Molekulargewicht:

Einwaage 204 mg in 26.24 g Benzol $\Delta t = 0.037^\circ$ damit $M = 1050$

Versuch 34

Zweck: Umsetzung von 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumtetrasulfid Na_2S_4

Durchführung: 12 g kristallines Natriumsulfid und 4.8 g Schwefel werden in 80 ml Methanol zur Reaktion gebracht. Dazu tropft man 11.5 ml chloriertes Siloxan in 20 ml Methanol und kocht das Gemisch 4 Stunden. Dann giesst man die alkoholische Schicht von der öligen ab und kocht letztere mit Wasser aus,

um sie vom eingeschlossenen Kochsalz zu befreien. Das Wasser wird durch erneutes Auskochen mit Methanol entfernt und dann das viskose gelbe Öl am Vakuum bei 100° ca 5 Stunden getrocknet.

Man kann aus der Substanz bei 150° am Hochvakuum nichts herausdestillieren.

Analyse des klaren Öls:

Einwaage 241.6 mg

Auswaage SiO₂ 92.3 mg $\hat{=}$ 17.9% Si (Theor. RS₄ = 19.5% Si)

BaSO₄ 798.8 mg $\hat{=}$ 45.5% S (" 44.5% S)

Molekulargewicht in 26.24 g Benzol; Einwaage 336.8 mg, $\Delta t = 0.045^\circ$;

M = 1450

Versuch 35

Zweck: Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumpentasulfid Na₂S₅.

Durchführung: 12 g Na₂S · 9 H₂O + 6.4 g S + 11.5 ml chloriertes Siloxan bringt man wie in Versuch 32 zur Reaktion.

Es entstehen dabei 2 Schichten; die methanolische wird von der öligen abgegos- sen und letztere mit Wasser ausgekocht und dadurch vom Kochsalz befreit.

Versetzt man das klare, gelbe Öl mit Äther, so scheidet sich Schwefel ab.

Dieser wird abzentrifugiert und der Äther abgezogen. Das durch wenig elemen- taren Schwefel leicht trübe, hochviskose Öl wird am Vakuum 5 Stunden bei 100° getrocknet.

Analysen:

Einwaage 474.7 mg Substanz

Auswaage SiO₂ 191.9 mg $\hat{=}$ 18.9% Si (Theor. RS₄ = 19.4% RS₃ = 21.9%)

BaSO₄ 1424 mg $\hat{=}$ 41.5% S (" = 44.5% " = 36.9%)

Da die Schwefelanalysen weit zuverlässiger als die Silikatanalysen sind, (neben viel Schwefel !) wird angenommen, dass es sich um ein Produkt der etwaigen Zusammensetzung RS_{3,7} handelt.

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumpentasulfid bei Zimmertemperatur.

Durchführung: Die gleichen Mengen der Reaktionspartner wie in Versuch 35 lässt man bei Zimmertemperatur 15 Stunden reagieren. Nach dem Abgiessen

der methanolischen Schicht und dem Auskochen der öligen mit Wasser, fällt auch hierbei wieder beim Aufnehmen des Öls mit Äther Schwefel, aber in viel geringerer Menge aus. Dieser wird wieder abzentrifugiert und das Öl vom Äther befreit. Es stellt eine klare, sehr viskose Flüssigkeit dar, die nach langem Stehen (3-4 Monate) noch an Viskosität zunimmt, und auch noch etwas kristallinen Schwefel abscheidet.

Analyse:

Einwaage 184.8 mg Substanz
Auswaage SiO_2 75 mg $\hat{=}$ 19.0 % Si (Theor. RS_4 19.4 % Si)
BaSO₄ 583.6 mg $\hat{=}$ 43.4 % S (Theor. RS_4 44.5 % S)

Molekulargewicht in 26.64 g Benzol;

Einwaage 523.5 mg $\Delta t = 0.093^\circ$ M = 1094; 665 mg Einwaage
 $\Delta t = 0.108^\circ$, M = 1145.

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von 1.3-Bischloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumhexasulfid Na_2S_6 .

Durchführung: 11.5 g chloriertes Siloxan und 12 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 8$ g S werden wie in Versuch 35 bzw. 32 zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch verhält sich bei der Aufarbeitung genau so wie das, das in Versuch 35 beschrieben ist. Auch das dabei erhaltene Öl gleicht äußerlich vollkommen den in Versuch 75 beschriebenen. Die Analyse beweist jedoch, dass es ein Schwefelatom mehr pro Siloxaneinheit enthält.

Analyse:

Einwaage 178.5 mg Substanz
Auswaage SiO_2 73.0 mg $\hat{=}$ 19.0 % Si (Theor. RS_5 17.6 %)
BaSO₄ 635.8 mg $\hat{=}$ 49 % S (Theor. RS_5 50 %)

Molekulargewicht (kryoskopisch) in 26.24 g Benzol; Einwaage 250.0 mg,
 $\Delta t = 0.038^\circ$, M = 1275.

Versuch 38

Zweck: Darstellung von Chloromethyl-methyldichlorsilan

Durchführung: Die Chlorierung wird in der Apparatur der Abb. 1 genau so wie in Versuch 1 durchgeführt. Es werden 2 Mol = 250 ml Dimethyldichlorsilan

eingesetzt. Die Reaktion ist beendet, wenn im Standzylinder, der mit 250 ml Wasser gefüllt war, eine 22.5proz. Salzsäure entstanden ist (siehe Reaktionsgleichung 45). Das Reaktionsprodukt wird dann destilliert. Neben unumgesetztem Dimethyldichlorsilan und einem geringen, nicht destillierbaren d. h. sich zersetzenden Rückstand erhält man in 59proz. Ausbeute das gewünschte chlorierte Produkt mit einem Sdp. von 122°C.

Versuch 39

Zweck: Hydrolyse von Chloromethyl-methyldichlorsilan.

Durchführung: 70 ml des chlorierten Chlorsilans werden zur Hydrolyse in die 3-4fache Menge Eiswasser, in der sich noch einige Eisstückchen befinden, unter kräftigem Rühren gegeben [†]).

Das sich bildende farblose Öl wird mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug getrocknet und der Äther abdestilliert. Dies ist deshalb nötig, damit man das Siloxan gut trocken erhält; denn würde man das Öl direkt von der wässrigen Schicht abtrennen, so wäre es durch CaCl_2 nur schlecht wegen seiner hohen Viskosität trocken zu bekommen. Das nach dem Abziehen des Äthers verbleibende Öl wird nach dem Aufschliessen mit Na_2O_2 auf seinen Chlorgehalt hin untersucht:

Einwaage 285.4 mg Substanz

Verbrauch 0.1n AgNO_3 25.03 ml $\hat{=}$ 31 % Theor. für $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si-O-} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \right]_n = 32.3 \%$

Eine weitere Probe des Öls wird mit Wasser geschüttelt. Dabei lässt sich qualitativ kein Chlorid nachweisen d. h. das ganze titrierte Chlor ist "Kohlenstoff-Chlor".

Versuch 40

Zweck: Kohydrolyse von Dimethyldichlorsilan mit Chloromethyl-methyldichlorsilan.

Durchführung: 20 ml Dimethyldichlorsilan und 20 ml Chloromethyl-methyldichlorsilan werden mit $\frac{1}{2}$ ml Trimethylchlorsilan (zum Kettenabbruch) zusammen in ca 200 ml Eiswasser unter kräftigem Rühren gegeben. Das Trocknen des sich dabei bildenden Öls erfolgt wie in Versuch 39.

[†]) Bei diesen, öfters wiederholten Hydrolysen und Kohydrolysen, wurden z. T. etwas ($\frac{1}{2}$ ml) Trimethylchlorsilan als Kettenstopper zugesetzt.

Cl-Analyse:

Einwaage 233.6 mg Substanz

Verbrauch 0.1n AgNO₃ 13.6 ml $\hat{=}$ 20.6 %

$$\text{theor. f\"ur } \left[\begin{array}{cc} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ | & | \\ \text{---Si---O---Si---O---} \\ | & | \\ \text{CH}_2\text{Cl} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n = 19 \%$$

Versuch 41

Zweck: Vulkanisation des in Versuch 39 dargestellten Siloxan\"ols.

Durchf\"uhrung: In einem 100 ml Dreihalskolben werden 7 g \">\"atzkali in 50 ml Alkohol gel\"ost und in diese L\"osung bis zur S\"attigung trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. 11 g des in Versuch 39 dargestellten Siloxan\"ols werden nun in 20 ml Alkohol langsam zugetropft. Dabei wird die Reaktionsl\"osung mit einem Magnetr\"uhrer ger\"uhrt und wenn alles zugetropft ist, noch 5 Std. am R\"uckfluss gekocht. Zuerst scheidet sich fein-kristallines KCl und dann eine gequollene, gallertartige Substanz aus. Nach dem Erkalten wird von den Feststoffen abfiltriert, diese werden mit Wasser und Alkohol gewaschen. Dabei hinterbleibt die Gallerte. Diese wird nun mit Wasser eine halbe Std. gekocht um dadurch eingeschlossenes KCl herauszul\"osen. Sie wird dabei fester (da wohl der eingeschlossene Alkohol wegdampft). Zum Schluss wird die Substanz im Trockenschrank getrocknet (2 Stdn. bei 80° bis zur Gewichtskonstanz).

Ausbeute 7 g $\hat{=}$ 80 % d. Th.

Die Substanz stellt einen farblosen, elastischen, aber dabei zu Br\"oseln zwischen den Fingern zerteilbaren Stoff dar, der sich beim Erhitzen bis auf ca 300° augenscheinlich nicht ver\"andert. Er ist in Wasser und organischen L\"osungsmitteln unl\"oslich, quillt aber in letzteren auf..

Cl-Gehalt:

Einwaage 193.4 mg Substanz

Verbrauch 0.1n AgNO₃ 0.3 ml $\hat{=}$ 0.5 % Cl (potentiom. Titr.)

Si und S-Bestimmung:

Einwaage 264.1 mg

Auswaage SiO₂ 164.1 mg $\hat{=}$ 29.1 % (Theor. 31.4%)

BaSO₄ 330.5 mg $\hat{=}$ 17.1 % (Theor. 17.9%)

Versuch 42

Zweck: Vulkanisation des nach Versuch 40 erhaltenen chlorierten Siloxanöls.

Durchführung: 5 g KOH in 30 ml Alkohol werden mit H_2S gesättigt. Dazu tropft man wie in Versuch 41, 15 g Siloxanöl in 20 ml Alkohol. Die Reaktion verläuft dabei genauso wie in Versuch 41 und das entstehende Produkt wird auch genauso aufgearbeitet.

Die Ausbeute beträgt 9,5 g $\hat{=}$ ca. 70 % d. Th. Die Substanz stellt einen weissen, elastischen Stoff dar, der im Gegensatz zu dem vorher (Versuch 41) beschriebenen polymeren Produkt nicht mehr so bröselig ist.

Analysen: Qualitativ kann nach dem Aufschluss mit Natriumperoxyd kein Chlorid festgestellt werden.

Si und S-Bestimmung:

Einwaage: 250,1 mg Substanz

Auswaage: SiO_2 185,0 mg $\hat{=}$ 34,4 % Si (Theor. 33,7 %)

BaSO_4 178,2 mg $\hat{=}$ 9,8 % S (Theor. 10,2 %)

Versuch 43

Zweck: Kohydrolyse von 25 % $(\text{CH}_2\text{Cl}) \text{CH}_3\text{SiCl}_2$

und 75 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

wie in Versuch 40 und Umsetzung des entstandenen chlorierten Siloxanöls nach Versuch 41.

Durchführung: 4 g Ätzkali werden in 40 ml Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dazu 15 g des durch Kohydrolyse entstanden, chlorierten Siloxanöls in 20 ml Alkohol getropft.

Weitere Verarbeitung siehe Versuch 41.

Bei dem in ca 60proz. (= 8 g) Ausbeute entstandenen Produkt kann man wieder eine Abstufung gegenüber dem vorher beschriebenen (Versuch 42) beobachten. Es ist noch elastischer.

Analysen: chloridfrei

Si- und S-Bestimmung:

Einwaage 198,8 mg Substanz

Auswaage SiO_2 158,8 mg $\hat{=}$ 37,0 % Si (Theor. 36,0 %)

BaSO_4 63,6 mg $\hat{=}$ 4,4 % S (Theor. 5,3 %)

Versuch 44

Zweck: Kohydrolyse 12 % $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ + 87 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
+ 1 % $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ als Kettenstopper wie in Versuch 40 und
Umsetzung des entstehenden Siloxanöls wie in Versuch 41.

Durchführung: 1 g Ätzkali in 20 ml Alkohol wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt. 15 g Siloxanöl, gelöst in 20 ml Alkohol, werden nun zur Hydrogensulfidlösung getropft und ca 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Diesmal scheidet sich kein polymerer Körper, sondern nur feinkristallines Kaliumchlorid aus. Nach dem Abfiltrieren des letzteren wird die Lösung am Vakuum eingengt. Es bilden sich bald 2 Schichten aus, die getrennt werden.

Die ölige Schicht bleibt ca 5 Stunden bei Zimmertemperatur flüssig. Es scheint sich also um ein nicht ganz auspolymerisiertes, in Äther noch lösliches Produkt zu handeln [†]).

Es kann durch Stehenlassen oder durch Wärmebehandlung im Trockenschrank auspolymerisiert werden. Dass im Öl noch SH-Gruppen vorhanden sind, beweist die Braunfärbung mit Silbernitratlösung.

Ausbeute 13 g $\hat{=}$ 85 % d. Th.

Versuch 45

Zweck: Kohydrolyse von 16 % $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ + 83 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ + 1 % $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
wie im Versuch 40 und Umsetzung und Aufarbeitung wie in Versuch 44.

Durchführung: 1 g Ätzkali in 20 ml Alkohol werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit 15 g Siloxanöl, gelöst in 20 ml Alkohol wie in Versuch 44 zur Reaktion gebracht.

Bei der Aufarbeitung muss beachtet werden, dass die alkoholische Lösung beim Eindampfen nicht erhitzt wird, denn sonst bildet sich gleich ein polymeres Produkt. Die zwei Schichten werden wieder getrennt (eventuell zentrifugieren). Die ölige Schicht erstarrt bei Zimmertemperatur schon nach 2 Stunden, verhält sich aber sonst genauso wie das bei Versuch 44 entstehende Produkt.

Ausbeute: 12 g = 80 % d. Th.

[†]) Da Äther im Gegensatz zu Alkohol nach W. NOLL ³⁰ (S. 257) ein echtes Lösungsmittel für Siloxanpolymere darstellt, sind diese Lösungen auch recht beständig.

Versuch 46

Zweck: Kohydrolyse von 7 % $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ + 92 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
+ 1 % $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wie im Versuch 40 und Umsetzung wie Versuch 41.

Durchführung: 0.5 g Ätzkali in 20 ml Alkohol werden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit 15 g Siloxanöl wie im Versuch 41 zur Reaktion gebracht.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann der Alkohol nach dem Filtrieren ohne weiteres ganz abgedampft werden, ohne dass sich ein polymerer Feststoff ausscheidet. Das zurückbleibende Öl (12 g entspricht 80 % Ausbeute) ist sehr zäh (d. h. hat eine bedeutend höhere Viskosität als das in die Reaktion eingesetzte Ausgangsmaterial) kann aber weder durch Erhitzen noch durch Stehenlassen in einen Festkörper verwandelt werden.

Versuch 47

Zweck: Polymerisation des durch Hydrolyse von $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ entstandenen Siloxanöls in 2 Stufen

Durchführung: 7 g Ätzkali werden in 30 ml Alkohol gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Zu dieser Lösung lässt man langsam unter Rühren die Lösung von 10 g chloriertem Siloxanöl in 20 ml Alkohol tropfen. Die Reaktionslösung erwärmt sich dabei etwas und es scheidet sich Kaliumchlorid aus. Nun wird das Reaktionsgemisch ca 3 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und dann vom Kaliumchlorid abfiltriert. Die alkoholische Lösung wird dann mit demselben Volumen Äther versetzt und anschliessend langsam (sonst scheidet sich polymeres Produkt aus) unter Schütteln in dasselbe Volumen Wasser eingegossen. Dadurch erreicht man, dass das an Vulkanisierte Siloxan (Gleichung 44/I) in die ätherische Phase geht. Diese ätherische Lösung ist wiederum recht beständig.

Gibt man eine Probe Ätherlösung (1 ml) auf ein Uhrglas und dunstet den Äther ab, so hinterbleibt eine Schmiere, die sich nach 2 Stunden zu verfestigen beginnt. Der glasklare Überzug kann durch Erhitzen im Trockenschrank (8 Tage 130°) zu einem sehr harten, vollkommen fest am Glas haftenden Harzüberzug auspolymerisiert werden.

Ebenso kann man Stoffe mit der Ätherlösung tränken. Nach dem Abdunsten des Äthers und dem Auspolymerisieren im Trockenschrank (3 Stunden 130°) sind sie vollkommen wasserabweisend geworden.

Versuch 48

Zweck: Kohydrolyse von 80 % $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ + 19 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ + 1 % $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ wie in Versuch 40 und Vulkanisation nach Versuch 47.

Durchführung: 10 g des durch Kohydrolyse entstanden Siloxanöls (bis ca 25 % Triverzweigungen sind die reinen Siloxane noch Öle ³⁰ werden mit alkoholischer Ätzkalilösung (10 g KOH), die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, wie in Versuch 47 zur Reaktion gebracht und genauso wie dort beschrieben aufgearbeitet.

Das äusserlich genauso aussehende Produkt unterscheidet sich von dem im Versuch 47 dargestellten strukturell nur dadurch, dass neben den >C-S-C< -Kettenverbrückungen auch noch >Si-O-Si< -Brücken vorliegen.

Versuch 49

Zweck: Kohydrolyse von 25 % $(\text{CH}_2\text{Cl})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ + 75 % $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ wie im Versuch 40 und Umsetzung des entstandenen Produkts mit Natriumtetrasulfid.

Durchführung: 2 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ werden in ihrem Kristallwasser geschmolzen und in der Schmelze 800 mg Schwefel gelöst. Zu der Reaktionsmischung, die mit 60 ml Alkohol verdünnt wurde, lässt man 6 g chloriertes Siloxanöl unter Rühren zutropfen. Nach 4stündigem Kochen trennt man den schwammigen Körper von der alkoholischen Lösung und kocht ihn mit Wasser (um das Kochsalz herauszulösen) aus. Dabei kann eine Abscheidung von elementarem Schwefel beobachtet werden.

Um diesen zu lösen, wird die Substanz mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Das dabei unlösliche, aber stark gequollene Polymere wird getrocknet und stellt eine gelb-grüne, gallertige, poröse Masse dar.

Die Analysen zeigen, dass keinesfalls jede 4. Siloxaneinheit durch S_4 -Brücken mit der benachbarten Kette verknüpft ist, sondern dass höchstens eine S_1 -Brücke vorliegt. Das konnte auch nach der Schwefelabscheidung erwartet werden.

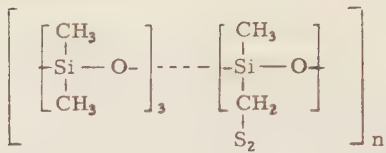
Si-S-Analyse:

Einwaage: 210.9 mg Substanz

Auswaage: SiO_2 149.9 mg $\hat{=}$ 33.1 % Si

BaSO_4 63.6 mg $\hat{=}$ 4 % S

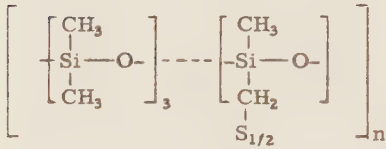
Theorie für



$$\text{Si} = 32.1 \%$$

$$\text{S} = 17.8 \%$$

für



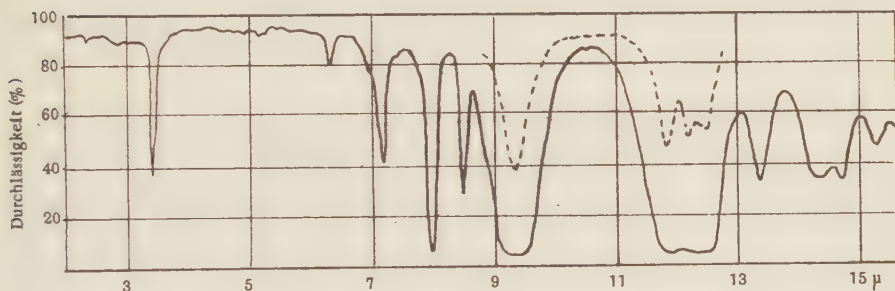
$$\text{Si} = 36.0 \%$$

$$\text{S} = 5.3 \%$$

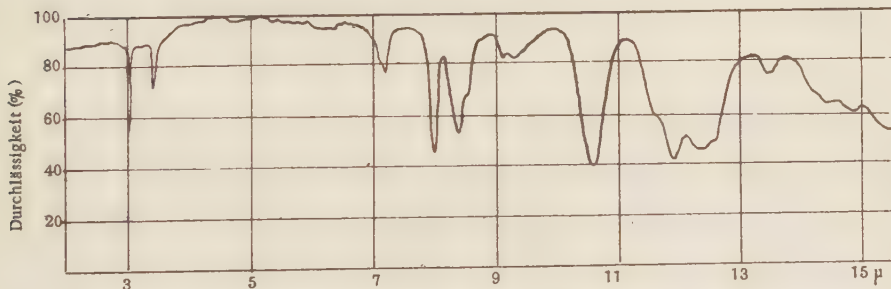
D. Infrarotspektren

Die IR-Spektren Nr. 1, 2, 3, 4 und 10 wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, in flüssiger Phase bei einer Dicke von 0,01 mm zwischen NaCl-Fenster im Kochsalzbereich 2-15 μ gemessen.

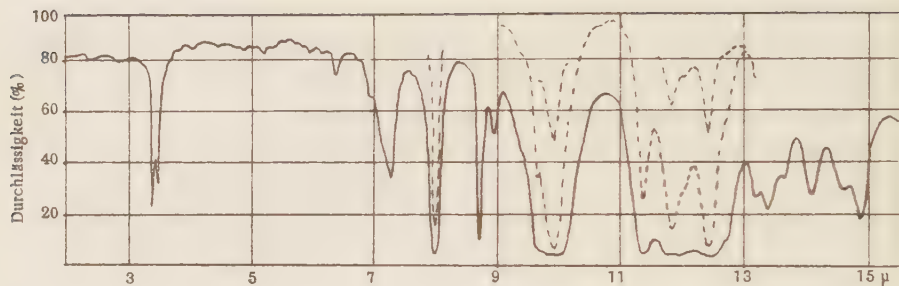
Die IR-Spektren Nr. 5, 6, 7, 8 und 9 der Feststoffe wurden mit dem gleichen Gerät von den mit Kaliumbromid verpressten Substanzen aufgenommen. Spektrum 11 wurde mit dem Infra-Cord-Gerät von Perkin-Elmer aufgenommen.



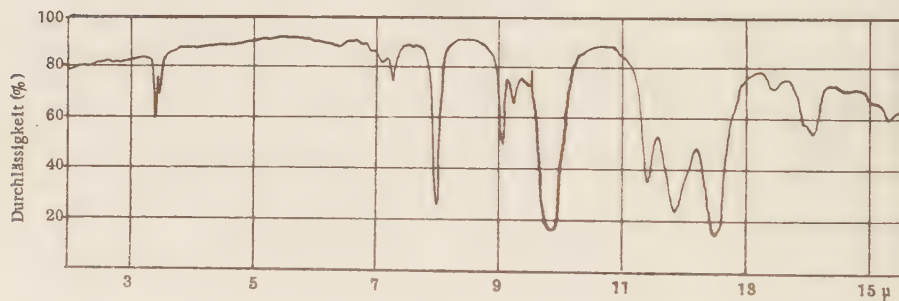
Spektrum 1: 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan



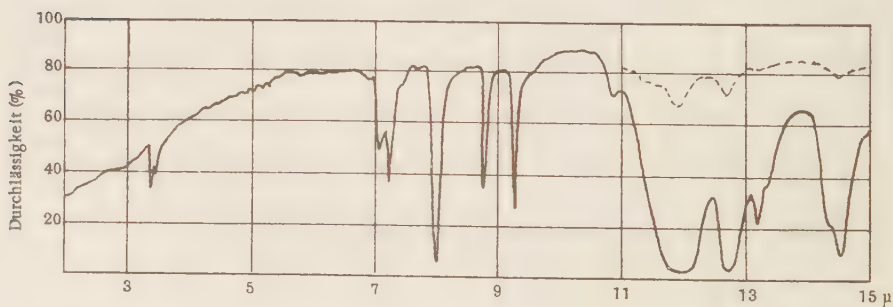
Spektrum 2: 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazan



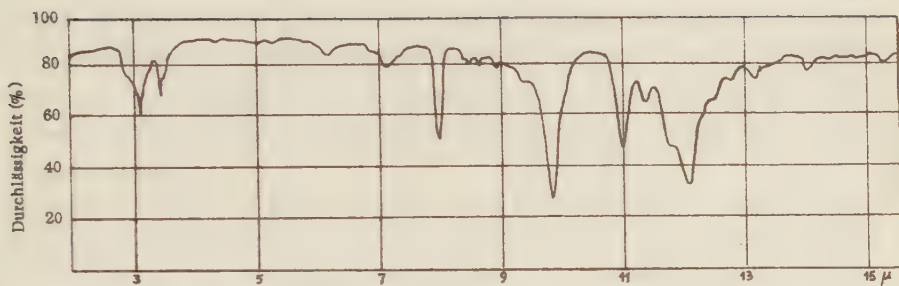
Spektrum 3: 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2,6-disila-cyclohexan



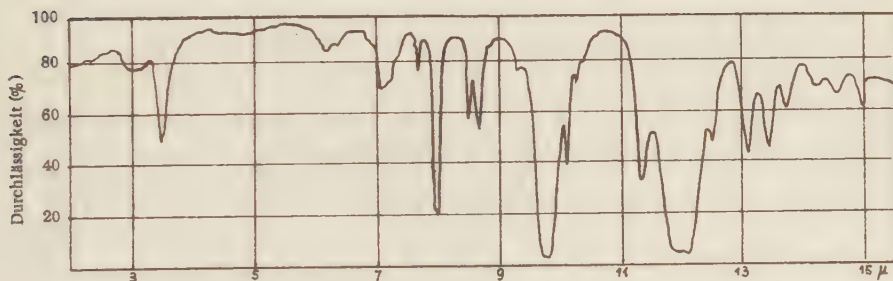
Spektrum 4: 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-sela-2,6-disila-cyclohexan



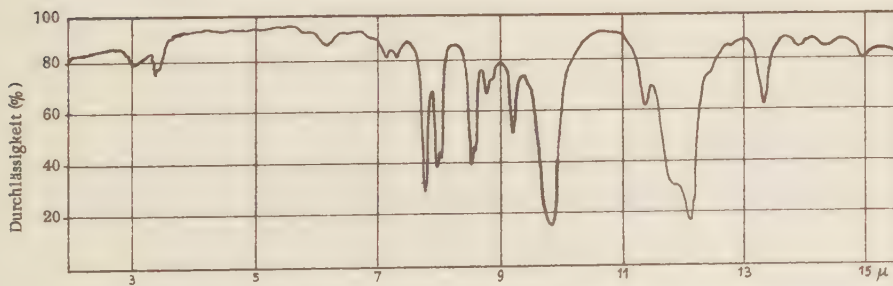
Spektrum 5: 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disila-2,5-disulfa-cyclohexan



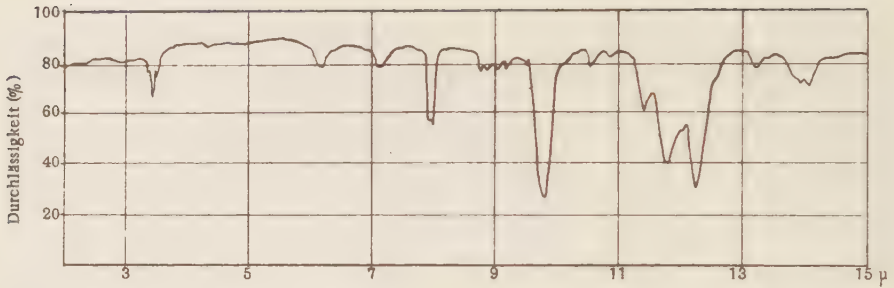
Spektrum 6: Des nach Gleichung 12 gebildeten Reaktionsprodukts



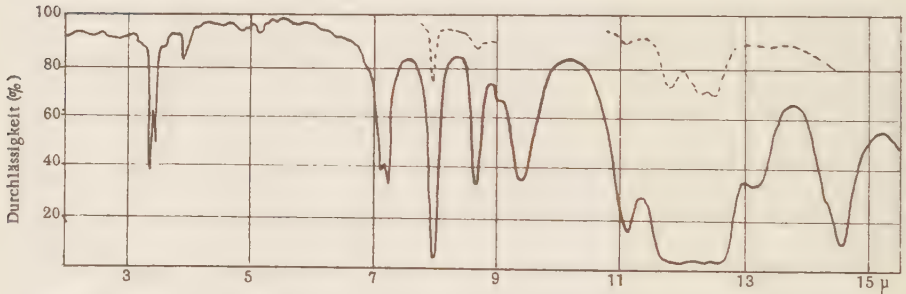
Spektrum 7: 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan-methylsulfoniumjodid



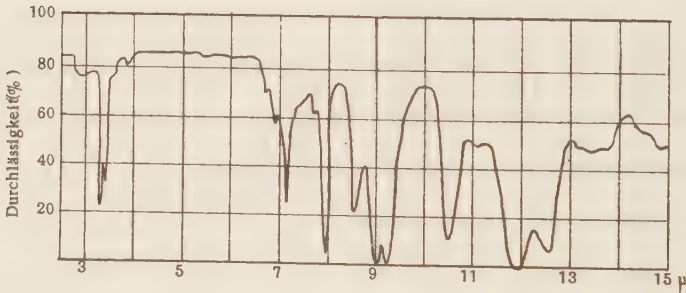
Spektrum 8: 2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan-S-dioxyd



Spektrum 9: 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxa-4-sela-2,6-disila-cyclohexan-methylselenoniumjodid



Spektrum 10: Dimethylchlorsilyl-methylmercaptan

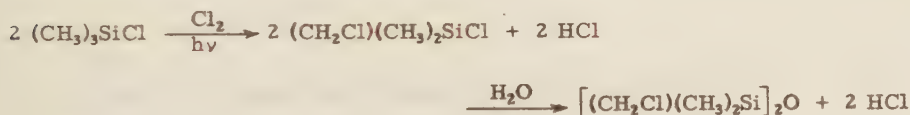


Spektrum 11: Dimethyläthoxysilyl-methylmercaptan

E. Zusammenfassung

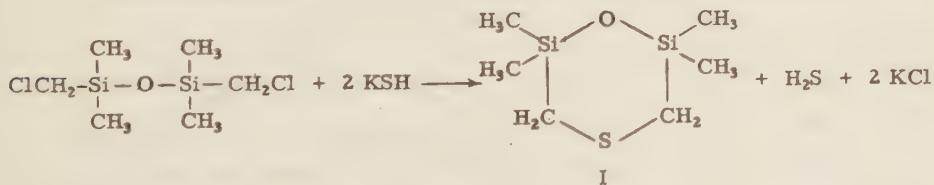
Es war der Zweck vorliegender Arbeit, am Kohlenstoff chlorierte Siloxane mit Sulfiden, Polysulfiden und Seleniden umzusetzen. Es konnte so eine Vulkanisierung von Silikonen d. h. eine Verbindung von Kohlenstoff-Atomen über Schwefelbrücken, ähnlich wie sie bei der Kautschukvulkanisation entstehen, erreicht werden.

Zunächst wurden einige bereits beschriebene Darstellungsmethoden für chlorierte Siloxane nachgearbeitet und die am günstigsten erscheinende, nämlich die Chlorierung von Chlorsilanen mit elementarem Chlor und anschließende Hydrolyse:

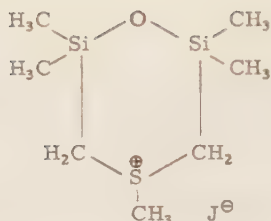


ausgewählt. Es zeigte sich dabei, dass zur Chlorierungsreaktion kein UV-Licht, wie in der Literatur angegeben, benötigt wird, sondern dass schon Belichtung mit einer gewöhnlichen Lampe ohne nennenswerte Ausbeuteverminderung zum Ziel führt.

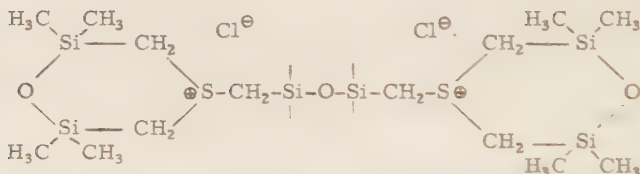
Als einfachstes chloriertes Siloxan wurde dann 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit Kaliumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung nach folgendem Schema umgesetzt:



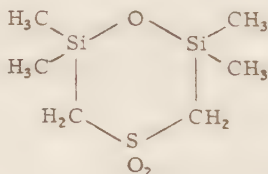
Dabei konnte 2,2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sulfa-2.6-disila-cyclohexan als neuerartiger Heterocyclus in guter Ausbeute isoliert und genau charakterisiert werden.



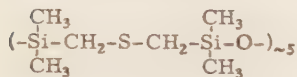
Der Ring bildet mit Methyljodid sowie mit 1.3-Bischloro-methyl-tetramethyldisiloxan Sulfonium-salze:



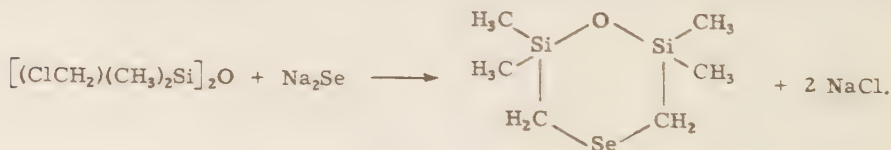
Durch Oxydation mit Monoperphthalsäure entsteht das zugehörige Sulfon:



Die katalytische Äquilibrierung von I mit konzentrierter Schwefelsäure liefert ein hochmolekulares Produkt derselben analytischen Zusammensetzung



Das Selenhomologe zu I konnte durch Umsetzung von 1.3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan mit reinem, wasserfreiem Natriumselenid (das seinerseits aus Natrium und Selen in flüssigem Ammoniak dargestellt worden war) erhalten und charakterisiert werden:



2.2.6.6-Tetramethyl-1-oxa-4-sela-2,6-disila-cyclohexan.

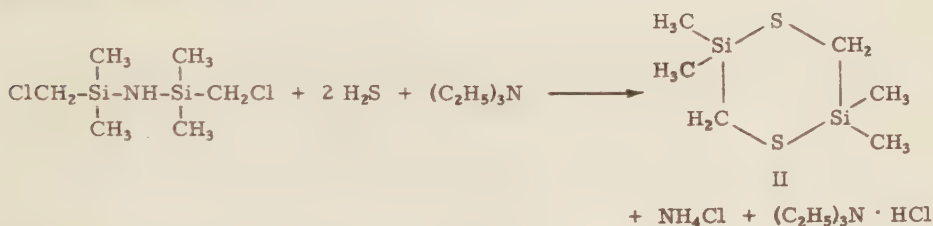
Dieses bildet mit Methyljodid ein Selenoniumsalz. Die Salzbildung mit 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan verläuft jedoch viel langsamer als bei I. Der Versuch einer Oxydation mit Monoperphthalsäure führt nicht zum gewünschten Selenon, sondern zur Zerstörung des Moleküls.

Das zum 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisiloxan analoge Silazan konnte nach



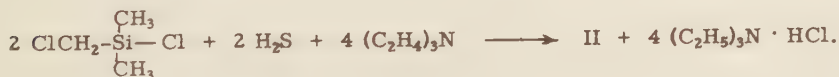
in präparativen Mengen dargestellt werden.

Die Umsetzung dieses 1,3-Bis-chloromethyl-tetramethyldisilazans mit Schwefelwasserstoff in Benzol oder im Bombenrohr führte bei Anwesenheit von Tri-äthylamin nach

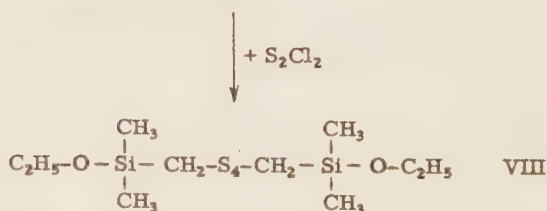
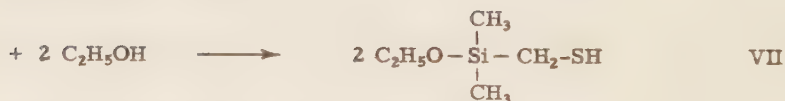
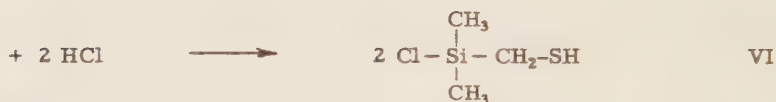
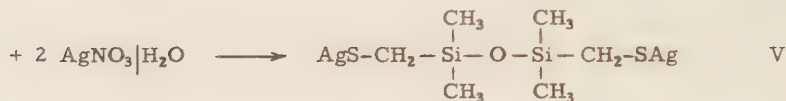
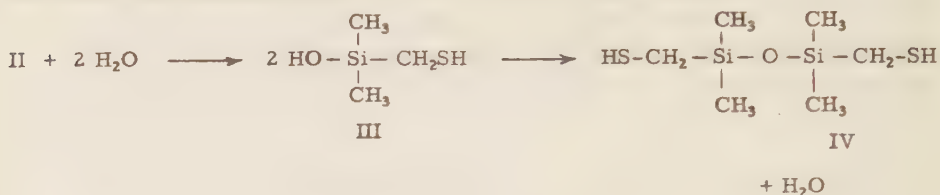


wieder zur Bildung eines neuen Ringes, dem 1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-sila-2,5-sulfa-cyclohexan (II).

Dieselbe Verbindung konnte auch noch nach folgendem Verfahren synthetisiert werden;

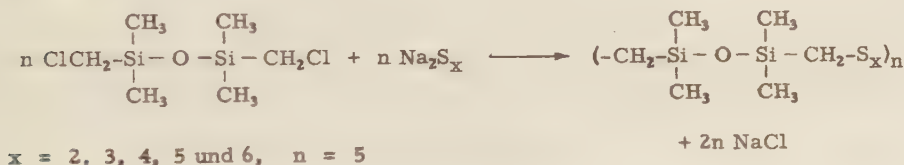


Aus dem Heterocyclus II wurden nach den im folgenden formulierten Verfahren die neuen Verbindungen III, IV, V, VI, VII und VIII gewonnen:



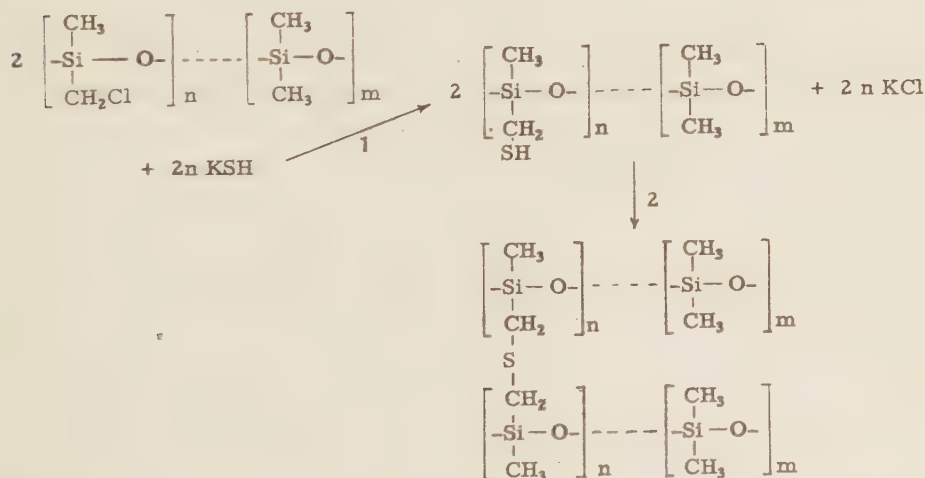
Im folgenden Teil der Arbeit wird beschrieben, wie sich polymere Silikonprodukte, bei denen dem Silikongerüst angehörende Kohlenstoffatome über Sulfid bzw. Polysulfidbrücken miteinander verknüpft sind, synthetisieren lassen. Zunächst wurde dazu die Umsetzung von 1,3-Bis-chlormethyl-tetramethyldisiloxan mit Natriumpolysulfiden untersucht.

Dabei bilden sich im allgemeinen keine monomeren Verbindungen, sondern man erhält nach



gelbe, hochviskose Öle, die noch löslich sind und ein Molekulargewicht von ca 1000 besitzen. Die Substanzen mit hohem Schwefelgehalt ($n = 5, 6$) scheiden beim Stehen allmählich Schwefel aus.

Als nächstes wurde die Vulkanisation von höhermolekularen Siloxanketten bzw. Siloxanringen untersucht. Sie verläuft nach:



Das Ausgangsmaterial A wird durch Kohydrolyse von chloriertem und unchloriertem Dimethyldichlorsilan in bestimmten Verhältnissen ($m : n$) dargestellt; es lassen sich so wahlweise verschieden hoch chlorierte Siloxanöle gewinnen.

Die Umsetzung in homogener alkoholischer Lösung mit Kaliumhydrogensulfid führt dann zu - je nach der Anzahl der Schwefelverbrückungen - öligen, gummi- und harzartigen Silikonprodukten.

Neben den -C-S-C-Brücken können auch noch Si-O-Si-Kettenverbrückungen in das Molekül eingebaut werden, wenn man von vorneherein bei der Kohydrolyse Methyltrichlorsilan (bis 20 %) zusetzt. Die Konsistenz der erhaltenen Produkte zeigt sehr schön die Abhängigkeit von der Anzahl der Verzweigungen. Es wurde gezeigt, dass es auch möglich ist, die Reaktion in zwei Stufen (1 und 2) zu führen. Es können so die nach 1 entstehenden, in Äther oder Benzol noch löslichen Produkte auf anderes Material (Glas, Textilien) gebracht und dann erst nach 2 durch Erhitzen oder Alterung auspolymerisiert werden. Es lassen sich so harzartige Überzüge oder Imprägnierungen erzeugen.

F. Literaturverzeichnis

- 1) P.D. GEORGE, M. PROBER u. I.R. ELLIOTT, Chem.Rev. 56, 1065 (1956)
- 2) C. EABORN, Organosilicon Compounds, Butterworths London 1960, S.377
- 3) R.H. KRIEBLE und I.R. ELLIOT, J.Amer.chem.Soc. 67, 1810 (1945)
- 4) J.J. Mc BRIDE und H.C. BEACHELL, J.Am.chem.Soc. 70, 2532 (1948)
- 5) K.A. ADRIANOV, Chem.Abst. 49, 3000 (1955)
Dokl.Akad. Nauk SSR 94, 873 (1954)
- 6) F. RUNGE und W. ZIMMERMANN, Ber. 87, 282 (1954)
- 7) A.F. REID und C.J. WILKINS, J.chem.Soc. 1955, 4029
- 8) C.R. HAUSER und C.R. HANCE, J.Am.chem.Soc. 74, 5091 (1952)
- 9) J.D. ROBERTS und S. DEV, J.Am.chem.Soc. 73, 1879 (1951)
- 10) D.T. HURD, J.Am.chem.Soc. 67, 1813 (1945)
- 11) E. LARSON, Chem.Abstr. 43, 2929 (1949)
Chalmers tek. Hogsk. Handl. 1948, 79
- 12) L.H. SOMMER, D.L. BAILEY, W.A. STRONG und F.C. WHITEMORE,
J.Am.chem.Soc. 76, 1613 (1954)
- 13) P.A. DI GIORGIO, L.H. SOMMER, F.C. WHITEMORE, J.Am.chem.Soc.
70, 3512 (1948)
- 14) L.H. SOMMER und F.C. WHITEMORE, J.Am.chem.Soc. 68, 485 (1946)
- 15) R.H. KRIEBLE und I.R. ELLIOT, J.Am.chem.Soc. 68, 2291 (1946)
- 16) R.A. BENKESER und H.R. KRYSLAK, J.Am.chem.Soc. 75, 4528 (1953)
- 17) H. GILMANN und F.J. MARSHALL, J.Am.chem.Soc. 71, 2066 (1949)
- 18) R.C. OSTHOFF und S.W. KANTOR, Inorg.Synth. 5, 55 (1957)
- 19) R.O. SAUER und R.H. HASEK, J.Am.chem.Soc. 68, 241 (1946)
- 20) I.L. SPEIER, I.F. NOLL und B.F. DAUBERT, J.Am.chem.Soc. 73, 67 (1951)
- 21) C. FABRE, Ann.Chim.Phys. 10, 500 (1887)
- 22) H. RUF, Dissertat. Univ. München, 1960
- 23) W. KLEMM, H. SODOMANN und P. LANGMESSER, Z.anorg.allg. Chem.
241, 281 (1939)
- 24) H. UELSMANN, Lieb.Ann. 116, 127 (1860)
- 25) Sh. MUSRATT, Quart.J.chem.Soc.Lond. 2, 54 (1850).
- 26) F. WÖHLER und J. DEAN, Lieb.Ann.chem. 97, 5 (1856)
- 27) C.A. KRAUS, E.S. CARNEY und W.C. JOHNSON, J.Am.chem.Soc. 49,
2206 (1927)
- 28) F.C. WHITEMORE und L.H. SOMMER, J.Am.chem.Soc. 68, 481 (1946)
- 29) C.K. INGOLD, Structure and Mechanism in org. Chemistry, S. 403-415,
1953 Bell and Sons, London
- 30) W. NOLL, Chemie und Technologie d.Silikone, 1960, Verlag Chemie

- 31) C. EABORN und J. C. JEFFREY, J. chem. Soc. 137, 1957
- 32) G. F. ROEDEL, J. Am. chem. Soc. 71, 269 (1949)
- 33) J. L. SPEIER und B. F. DAUBERT, J. Am. chem. Soc. 70, 1400 (1948)
- 34) M. PROBER, J. Am. chem. Soc. 77, 3224 (1954)
- 35) I. L. SPEIER, I. E. NOLL und B. F. DAUBERT, J. Am. chem. Soc. 73
3867 (1951)
- 36) I. L. SPEIER, B. F. DAUBERT und Mc GREGOR, J. Am. chem. Soc. 71,
1474 (1949)
- 37) G. D. COOPER, J. Am. chem. Soc. 76, 2499 (1954)
- 38) G. D. COOPER, J. Am. chem. Soc. 76, 2500 (1954)
- 39) G. D. COOPER, J. Am. chem. Soc. 76, 3713 (1954)
- 40) V. F. MIRNOV und N. A. POGONKINA, Chem. Abstr. 51, 1819 a (1957)
Izvest. Akad. Nauk. SSR Otdel. Khim. Nauk 707, 1956
- 41) K. O. BLÄTTNER, Dissertat. Universität München 1960
- 42) L. H. SOMMER, J. M. MASTERSON und R. H. LEITHEISER, J. Am. chem.
Soc. 78, 200 (1956)
- 43) HOUBEN-WEYL, Methoden d. org. Chemie, Gg. Thieme-Verlag Stuttgart
Bd. Schwefel-Selen-Tellurverbindungen
- 44) G. D. COOPER, J. Am. chem. Soc. 76, 3713 (1954)
- 44a) Q. W. DECKER und H. W. POST, J. org. Chem. 25, 249 (1960)
- 45) H. BÖHME, org. Synth. 20, 70 (1940)
- 46) W. NOLL und P. SIMONS, Farbenfabr. Bayer DBP 873142
- 47) W. NOLL und P. SIMONS, Farbenfabr. Bayer DBP 895651
- 48) W. NOLL und P. SIMONS, Farbenfabr. Bayer DBP 895649
- 49) W. J. WORMUTH, Gen. Electr. AP 2552247
- 50) I. F. HYDE, Dow Corning, DBP 833126
- 51) I. F. HYDE, Dow Corning, DBP 886075
- 52) W. T. GRUBB und R. C. OSTHOFF, J. Am. chem. Soc. 77, 1405 (1955)
- 53) R. T. HURD, R. C. OSTHOFF und M. L. CORRIN, J. Am. chem. Soc. 76,
249 (1954)
- 54) W. J. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Am. chem. Soc. 68, 358 (1946)
- 55) GMELINS Handbuch d. Anorg. Chem. Bd. 10, Se (B) 17
- 56) HOUBEN-WEYL, Methoden d. Org. Chemie, G. Thieme-Verlag Stuttgart
Bd. Schwefel-Selen-Tellurverbindungen, S. 1020
- 57) H. H. ANDERSON, J. Am. chem. Soc. 73, 5802 (1951)
- 58) R. O. SAUER, J. Am. chem. Soc. 66, 1707 (1944)
- 59) S. H. LANGER, S. CONNELL und J. WENDER, J. org. Chem. 23, 50 (1958)
- 60) E. LARSON und O. MJÖRNE, Acta chem. scand. 5, 64 (1951)
- 61) E. LARSON und R. MARIN, Acta chem. scand. 5, 964 (1951)

- 62) Y. ETIENNE, Bull.Soc.chim.France 791, 1953
- 63) R.V. MURTHY, J. of Ind.Inst.Sci. 37, 147 (1955)
- 63a) D. EICHELSDÖRFER, Diplomarbeit Univ. München 1958
- 64) I. C. PATRICK (verschied. Patente) Chem.Zentralbl. 1931, 1932, 1933, 1935, 1937, 1941, 1944, 1947, 1952
- 65) E. M. FETTES und J. S. JORCZAK, "High Polymers" Vol. IV
K. SCHILDKNECHT, "Polymer Processes" S. 475
- 66) M. SCHMIDT und K. O. BLAETTNER, noch unveröffentlicht
- 67) G. SCHWARZENBACH und A. FISCHER, Helv. chem. acta, 43, 1365 (1960)
- 68) G. BRAUER, Handbuch d. präp. anorg. Chem. s. 281 ff.
- 69) E. FILHOL, J. B. SENDERENS, Compt. rend. 96, 839 (1883)
- 70) T. G. PEARSON, P. L. ROBINSON, J. chem. Soc. Lond. 1304, 1930
- 71) I. BLOCH und F. HÖHN, Ber. Chem. Ges. 41, 1961 (1908)
- 72) F. FEHER und M. BAUDLER, Z. anorg. allg. Chem. 258, 147 (1949)
- 73) E. G. ROCHOW, The Chemistry of the Silicones, 2nd. ed. 1951, New-York
Wiley
- 74) R. R. Mc GREGOR, Silicones and Their Uses, 1954, New Sork, McGraw-Hill
- 75) R. N. MEALS and F. M. LEWIS, Silicones 1959, New York, Reinhold
- 76) M. L. DUNHAM, D. L. BAILEY und R. Y. MIXER, Ind. Engng. Chem. 49,
1373 (1957)
- 77) P. TARRANT, G. W. DYCKES, R. DUNMIRE, G. B. BUTLER, J. Am. Chem.
Soc. 79, 6536 (1957)
- 78) L. A. HALUSKA, US-Pat. No 2800494 (1957) chem. Abstr. 51, 17982 (1957)
- 79) A. M. GEYER und R. N. HASZELDINE, J. Chem. Soc. 1038, 3925, 1957
- 80) Brit. Pat. No 760, 201 (1956) Chem. Abstr. 51, 14796 (1957)
Chem. Abstr. 51, 7402 (1957)
- 81) Anon. Chem. Engng. News 36, No 33, 26 (1958) und 34, 5060 (1956)
- 82) A. L. KLEBANSKII, V. S. FIKHTENGOLTS, A. V. KARLIN, J. gen. chem.
Moscow, 27, 3321 (1957)
Chem. Abstr. 52, 9027 (1958)
- 83) A. S. KIDWELL, US-Pat. No 2, 736, 720 (1956) Chem. Abstr. 50, 11051 (1956)
- 84) W. J. PATNODE und D. F. WILCOCK, J. Am. chem. Soc. 68, 358 (1946)
- 85) P. V. BONSIGNORE, C. S. MARVEL und S. BANERJEE, J. Org. Chem. 25,
237 (1960)

Lebenslauf

Am 26. Mai 1936 wurde ich, Markus Wieber, als Sohn des Uhrmachers Georg Wieber und seiner Ehefrau Luise, geb. Irlinger in München geboren.

1942 trat ich in die Volksschule ein und besuchte diese im ersten Schuljahr in München, im 2. und 3. Schuljahr in Reith b. Kufstein/Tirol, im 4. Schuljahr wieder in München.

1946 bis 1954 besuchte ich die Ludwigsoberrealschule in München und legte dort mein Abitur ab.

Seit 1954 studiere ich an der Universität München Chemie. Hier legte ich auch 1957 das Diplom-Chemiker Vorexamen und 1959 das Diplom-chemiker-Hauptexamen ab.

In der Zeit von Mai 1959 bis April 1961 führte ich am Institut für Anorganische Chemie meine Diplom- und Doktorarbeit unter Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Max Schmidt durch.

Seit Mai 1960 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle, zur chemischen Ausbildung von Physikstudenten, betraut.

